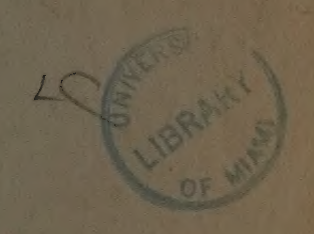
АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXI

12
ВЫПУСК

ДЕКАБРЬ
1957



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЕТОДЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ПЯТЕРНЫХ СИСТЕМ ПО ДАННЫМ ДЛЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ. I

С. Д. Громаков

К пятикомпонентным системам относят следующие.

1) Собственно (простые) пятикомпонентные системы, именно:

$$\begin{gathered} AU - BU - CU - DU - EU, \\ AU - AW - AV - AN - AR, \\ Э_1 - Э_2 - Э_3 - Э_4 - Э_5, \\ S_1 - S_2 - S_3 - S_4 - S_5. \end{gathered} \tag{1}$$

е — A, B, C, D, E — катионы U, W, V, N, R — анионы соединений, — простые вещества (элементы), S_i — растворители.

Для данного класса пятерных систем характерно то, что в них ни на из пар исходных веществ не участвует в реакции обмена.

2) Пятерные взаимные системы из восьми веществ:

$$3AU + BW + CW + DW = 3AW + BU + CU + DU, \tag{2}$$

$$3AU + BW + BV + BN = AW + AV + AN + 3BU. \tag{3}$$

мические равенства (2) и (3) допускают и другие варианты записи, частности:

$$AU + BU + CW + DW = AW + BW + CU + DU; \tag{2a}$$

$$AU + AW + BV + BN = AV + AN + BW + BU. \tag{3a}$$

мические равенства (2), (3) и (2а), (3а) удобно выражать и символиской формулой уравнения в виде катионов и анионов, именно:

$$A, B, C, D // U, W, \tag{4}$$

$$A, B // U, W, V, N.$$

3) Пятерные взаимные системы из девяти веществ:

$$4AU + BV + BW + CW + CV = 2AW + 2AV + 2BU + 2CU \tag{5}$$

и сокращенно

$$A, B, C // U, W, V. \tag{6}$$

данным классам систем (4), (6) относятся и реакции замещения.

4) Пятерные взаимные системы с одним растворителем S_1:

$$(2AU + BW + CW = 2AW + BU + CU) + S_1 \tag{7}$$

и сокращенно

$$A, B, C // U, W, + S_1. \tag{8}$$

5) Пятерные взаимные системы с двумя растворителями $(S_1 + S_2)$

$$(AU + BW = AW + BU) + S_1 + S_2 \tag{9}$$

и сокращенно

$$A, B // U, W + S_1 + S_2. \tag{10}$$

Способы изображения состава пятерных и вообще многокомпонентных тем хорошо освещены в литературе [1—7], поэтому непосредственно начм изложение самих выводов интерполяционных формул (уравнений) для счета свойств пятерных систем по данным для двойных систем, а спосо- изображения состава и диаграмм состав—свойство будем касаться

лишь в той мере, в какой это необходимо для составления искомых уравнений. По чисто методическим соображениям начнем вывод интерполяционных уравнений для расчета свойств пятерных систем по данным для двойных систем с взаимных систем с одним растворителем (7) и (8).

Состав данной пятерной системы изображается в фигуре четырехмерного измерения (симплекса). На рис. 1 дана перспективная проекция состава (концентрации) растворителя S в трехгранную призму состава. Такой проекцией пентатопа легко обозреть четверные, тройные и двойные системы, входящие в состав пятерной системы. Кроме того, этой проекцией симплекса воспользуемся для обозначения функций изменения свойства в двойных системах. Рядом с обозначением веществ в скобках указано значение свойства.

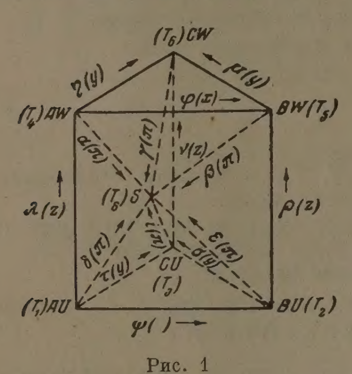


Рис. 1

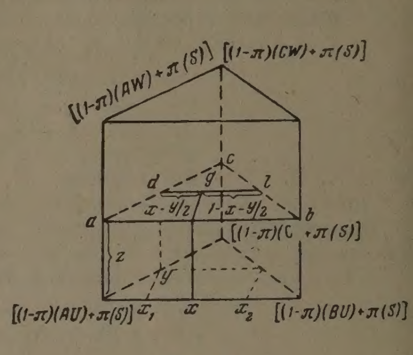


Рис. 2

Как видно из рис. 1, в пятерную взаимную систему с растворителем входят следующие более простые системы.

Четверные системы

AU — BU — CU — S;	(11)	(AU + CW = AW + CU) + S;	(14)
AW — BW — CW — S;	(12)	(BU + CW = BW + CU) + S;	(15)
(AU + BW = AW + BU) + S;	(13)	2AU + BW + CW = 2AW + BU + CU.	(16)

Тройные системы

AU — BU — CU;	(17)	BW — CW — S;	(24)
AW — BW — CW;	(18)	AU — BU — S;	(25)
AU + BW = AW + BU;	(19)	AU — CU — S;	(26)
AU + CW = AW + CU;	(20)	BU — CU — S;	(27)
BU + CW = BW + CU;	(21)	AU — AW — S;	(28)
AW — BW — S;	(22)	BU — BW — S;	(29)
AW — CW — S;	(23)	CU — CW — S.	(30)

Все 15 двойные системы будут подробнее рассмотрены ниже. Теперь перейдем к описанию способа изображения состава нашей пятерной системы. Состав пятерной системы изображается фигурой, имеющей четыре координатные оси x, y, z, π. Условимся по координатной оси π выражать состав (концентрацию) растворителя S, а по осям x, y, z — состав четверной взаимной системы (16). При выражении состава также исходим из условия, что любая фигуративная точка состава в четырехмерной фигуре в сумме равна одному молю смеси всех веществ и растворителя.

На рис. 2 в призме состава дано комбинированное изображение состава пятерной системы. В вершинах призмы представлено значение в

для чистых веществ, а для двойных смесей вещество—растворитель в виде линейной зависимости от π.

В дальнейшем, как видно из построения на рис. 2, состав точки g в зависимости от x, y, z, π выразится так:

$$a = (1-z)\,[(1-\pi)\,(\mathrm{AU}) + \pi\,(\mathrm{S})] + z\,[(1-\pi)\,(\mathrm{AW}) + \pi\,(\mathrm{S})]; \qquad (31)$$
$$b = (1-z)\,[(1-\pi)\,(\mathrm{BU}) + \pi\,(\mathrm{S})] + z\,[(1-\pi)\,(\mathrm{BW}) + \pi\,(\mathrm{S})]; \qquad (32)$$
$$c = (1-z)\,[(1-\pi)\,(\mathrm{CU}) + \pi\,(\mathrm{S})] + z\,[(1-\pi)\,(\mathrm{CW}) + \pi\,(\mathrm{S})]. \qquad (33)$$

В уравнениях (31) — (33) и последующих вещества и растворитель, взятые в круглых скобках, обозначают, что каждое из них равно одному молю.

Далее получаются выражения для составов d, e:

$$d = (1-y)\,a + yc, \qquad (34)$$
$$e = (1-y)\,b + yc. \qquad (35)$$

Состав фигуративной точки g, исходя из d и e, получаем по тому же принципу, который нами принят для тройных систем [9]:

$$g = \frac{1-x-y/2}{1-y}\,d + \frac{x-y/2}{1-y}\cdot e. \qquad (36)$$

Подставляя в уравнение (36) значения из (35) — (31), получим окончательное выражение для состава:

$$g = (1-x-y/2)\,(1-z)\,(1-\pi)\,(\mathrm{AU}) + (1-x-y/2)\,z\,(1-\pi)\,(\mathrm{AW}) +$$
$$+ (x-y/2)\,(1-z)\,(1-\pi)\,(\mathrm{BU}) + (x-y/2)\,z\,(1-\pi)\,(\mathrm{BW}) +$$
$$+ y\,(1-z)\,(1-\pi)\,(\mathrm{CU}) + yz\,(1-\pi)\,(\mathrm{CW}) + \pi\,(\mathrm{S}). \qquad (37)$$

Исходя из уравнения (37), состав в точке g в мольных долях запишется так (квадратными скобками обозначены мольные доли):

$$[\mathrm{AU}] = (1-x-y/2)\,(1-z)\,(1-\pi); \qquad (38)$$
$$[\mathrm{AW}] = (1-y/2)\,z\,(1-\pi); \qquad (39)$$
$$[\mathrm{BU}] = (x-y/2)\,(1-z)\,(1-\pi); \qquad (40)$$
$$[\mathrm{BW}] = (x-y/2)\,z\,(1-\pi); \qquad (41)$$
$$[\mathrm{CU}] = y\,(1-z)\,(1-\pi); \qquad (42)$$
$$[\mathrm{CW}] = yz\,(1-\pi); \qquad (43)$$
$$[\mathrm{S}] = \pi. \qquad (44)$$

Уравнения (37) и (38)—(44) позволяют определить общий вид четырехмерной фигуры состава пятерной взаимной системы с растворителем, которую мы применили. Для этой цели удобно четырехмерную фигуру, состав которой выражается уравнением (37), определить рядом плоскостных сечений. Эти сечения необходимо провести с таким расчетом, чтобы получить четверные системы, состав которых изображается в трехмерной фигуре.

Произведем сечение при $z=0$. Для этой цели решаем совместно уравнение (37) и $z=0$, получим

$$g = (1-x-y/2)\,(1-\pi)\,(\mathrm{AU}) + (x-y/2)\,(1-\pi)\,(\mathrm{BU}) +$$
$$+ y\,(1-\pi)\,(\mathrm{CU}) + \pi\,(\mathrm{S}). \qquad (45)$$

Уравнение (45) выражает состав четверной системы (11), изображаемый трехгранной призмой (рис. 3). Следовательно, в призме растворитель наносится ортогонально к составам тройной системы (17), причем растворитель занимает три вершины.

Аналогично получим выражение для состава четверной системы (12), если уравнение (37) разрешить при сечении $z = 1$, именно:

$$g = (1 - x - y/2)(1 - \pi)(AW) + (x - y/2)(1 - \pi)(BW) + \\ + y(1 - \pi)(CW) + \pi(S) \quad (46)$$

Фигура состава будет аналогичной построению на рис. 3.

Производя сечение четырехмерной фигуры состава, выражаемой уравнением (37), гипер плоскостью при $y = 0$, получим

$$g = (1 - x)(1 - z)(1 - \pi)(AU) + (1 - x)z(1 - \pi)(AW) + \\ + x(1 - z)(1 - \pi)(BU) + xz(1 - \pi)(BW) + \pi(S). \quad (47)$$

Уравнение (47) выражает состав четверной взаимной системы с растворителем (13) и изображается в фигуре куба состава (рис. 4), причем растворитель занимает четыре вершины. Следовательно, и при таком сечении

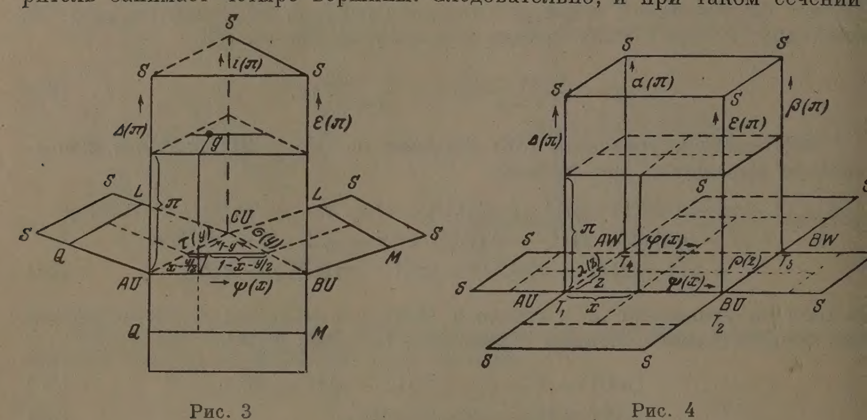


Рис. 3 Рис. 4

растворитель наносится ортогонально к плоскости, отвечающей квадрату состава тройной взаимной системы (19).

Аналогично фигуре состава, представленной на рис. 4, получим для четверных взаимных систем с растворителем (14), (15), если разрешим уравнение (37) при $x = y/2$, и $x = 1 - y/2$:

$$g = (1 - y)(1 - z)(1 - \pi)(AU) + (1 - y)z(1 - \pi)(AW) + \\ + y(1 - z)(1 - \pi)(CU) + yz(1 - \pi)(CW) + \pi(S); \quad (48)$$

$$g = (1 - y)(1 - z)(1 - \pi)(BU) + (1 - y)z(1 - \pi)(BW) + \\ + y(1 - z)(1 - \pi)(CU) + yz)(1 - \pi)(CW) + \pi(S). \quad (49)$$

В основании фигур состава, выражаемых уравнениями (48), (49), расположены тройные взаимные системы (20), (21).

Наконец, последним характерным сечением будет сечение при $\pi = 0$. Аналогично предшествовавшим операциям, из уравнения (37) получим

$$g = (1 - x - y/2)(1 - z)(AU) + (1 - x - y/2)z(AW) + \\ + (x - y/2)(1 - z)(BU) + (x - y/2)z(BW) + \\ + y(1 - z)(CU) + yz(CW). \quad (50)$$

Уравнение (50) отвечает выражению состава четверной взаимной системы (16) и изображается в трехгранной призме.

На основании вышеприведенных данных нетрудно прийти к заключению, что четырехмерная фигура, принятая нами для изображения состава пятерной взаимной системы с растворителем и выражаемая уравнением (37), изображается 18-вершинником, а не семивершинником, как это обычно принято (рис. 1).

Указанные два вида четырехмерных фигур состава пятерной взаимной системы с растворителем в дальнейшем условимся называть так: а) четырехмерная замкнутая фигура состава, т. е. такая, в которой вещества и растворитель имеют по одной вершине, и б) четырехмерная открытая фигура состава, когда растворитель представлен не одной, а несколькими вершинами. Соответственно этим видам, изображения четырехмерных фигур состава пятерных взаимных систем с растворителем будут даны и различные методы расчета свойств.

Изображение состава пятерной взаимной системы с растворителем в четырехмерной открытой фигуре состава позволяет сравнительно легко находить расположение и координаты более простых систем, входящих в пятерную. Так, для четверных систем (11)—(16) это уже показано в соотношениях (45)—(50). Они получены из (37) при фиксированном значении одной из четырех координатных осей, именно:

$$z = 0; \quad z = 1; \quad y = 0;$$
$$x = y/2; \quad x = 1 - y/2; \quad \pi = 0. \tag{51}$$

Чтобы получить из общего уравнения (37) выражение для состава тройных систем (17)—(30), необходимо одновременно фиксировать значение для двух координатных осей.

В табл. 1 для 14 тройных систем (17)—(30) указано значение двух координат, при которых следует разрешать уравнение (37).

Таблица 1

x	y	z	π	Тройная система	x	y	z	π	Тройная система
—	—	0	0	(17)	$1-y/2$	—	1	—	(24)
—	—	1	0	(18)	—	0	0	—	(25)
—	0	—	0	(19)	$y/2$	—	0	—	(26)
$y/2$	—	—	0	(20)	$1-y/2$	—	0	—	(27)
$1-y/2$	—	—	0	(21)	0	0	—	—	(28)
—	0	1	—	(22)	1	0	—	—	(29)
$y/2$	—	1	—	(23)	$1/2$	1	—	—	(30)

Например, выражения для состава тройных систем (17), (19), (25) получим, разрешая уравнение (37) при значении координат соответственно: $z = 0$, $\pi = 0$; $y = 0$, $\pi = 0$, $y = 0$, $z = 0$.

Для тройной системы (17):

$$g = (1 - x - y/2)(AU) + (x - y/2)(BU) + y(CU). \tag{52}$$

Для тройной системы (19):

$$g = (1 - x)(1 - z)(AU) + (1 - x)z(AW) + x(1 - z)(BU) + xz(BW). \tag{53}$$

Для тройной системы (25):

$$g = (1 - x)(1 - \pi)(AU) + x(1 - \pi)(BU) + \pi(S). \tag{54}$$

Таким образом находим выражения для состава двойных систем, если фиксируем одновременно значение трех координат.

Значения этих координат нам будут необходимы для фиксирования кривых свойства двойных систем в четырехмерной фигуре.

В табл. 2 всем 15 двойным системам дано краткое обозначение кривых свойства, именно, индексом у T, причем первая буква с индексом обозначает начало соответствующей кривой свойства. На рис. 1, а также в табл. 2 даны значения трех одновременно фиксированных переменных из x, y, z, π.

Таблица 2

Двойная система	Обозначение кривой свойства	Координаты				Двойная система	Обозначение кривой свойства	Координаты			
		x	y	z	π			x	y	z	π
AU — BU	T_1T_2	—	0	0	0	CU — CW	T_3T_6	$^1/_2$	1	—	0
AU — CU	T_1T_3	$y/2$	—	0	0	AU — S	T_1Ts	0	0	0	—
BU — CU	T_2T_3	$1-y/2$	—	0	0	BU — S	T_2Ts	1	0	0	—
AW—BW	T_4T_5	—	0	1	0	CU — S	T_3Ts	$^1/_2$	1	0	—
AW—CW	T_4T_6	$y/2$	—	1	0	AW — S	T_4Ts	0	0	1	—
BW—CW	T_5T_6	$1-y/2$	—	1	0	BW — S	T_5Ts	1	0	1	—
AU—AW	T_1T_4	0	0	—	0	CW — S	T_6Ts	$^1/_2$	1	1	—
BU—BW	T_2T_5	1	0	—	0						

Итак, на основе данных табл. 2 и обозначения функций, указанных на рис. 1, кривые свойства 15 двойных систем в четырехмерной открытой фигуре состава пятерной взаимной системы с растворителем представляются следующим образом:

$$\left.\begin{array}{lll}
T_1T_2\begin{cases}t=\psi(x)\\ y=0\\ z=0\\ \pi=0\end{cases}; & T_1T_3\begin{cases}t=\tau(y)\\ x=y/2\\ z=0\\ \pi=0\end{cases}; & T_2T_3\begin{cases}t=\sigma(y)\\ x=1-y/2\\ z=0\\ \pi=0\end{cases};\\
T_4T_5\begin{cases}t=\varphi(x)\\ y=0\\ z=1\\ \pi=0\end{cases}; & T_4T_6\begin{cases}t=\eta(y)\\ x=y/2\\ z=1\\ \pi=0\end{cases}; & T_5T_6\begin{cases}t=\mu(y)\\ x=1-y/2\\ z=1\\ \pi=0\end{cases};\\
T_1T_4\begin{cases}t=\lambda(z)\\ x=0\\ y=0\\ \pi=0\end{cases}; & T_2T_5\begin{cases}t=\rho(z)\\ x=1\\ y=0\\ \pi=0\end{cases}; & T_3T_6\begin{cases}t=\nu(z)\\ x=^1/_2\\ y=1\\ \pi=0\end{cases};\\
T_1T_s\begin{cases}t=\delta(\pi)\\ x=0\\ y=0\\ z=0\end{cases}; & T_2T_s\begin{cases}t=\varepsilon(\pi)\\ x=1\\ y=0\\ z=0\end{cases}; & T_3T_s\begin{cases}t=\tau(\pi)\\ x=^1/_2\\ y=1\\ z=0\end{cases};\\
T_4T_s\begin{cases}t=\alpha(\pi)\\ x=0\\ y=0\\ z=1\end{cases}; & T_5T_s\begin{cases}t=\beta(\pi)\\ x=1\\ y=0\\ z=1\end{cases}; & T_6T_s\begin{cases}t=\gamma(\pi)\\ x=^1/_2\\ y=1\\ z=1\end{cases}.
\end{array}\right\} \quad (55)$$

Из соотношения (55) явствует, что кривые свойства двойных систем в диаграмме состав—свойство пятерной взаимной системы с растворителем задаются каждая четырьмя уравнениями. Также очевидно, что эта диа-

грамма должна быть пятимерного измерения, поскольку отвечающая ей функция в неявном виде S имеет пять переменных

$$S(x, y, z, \pi, t) = 0, \tag{56}$$

где t — свойство системы.

При выводе интерполяционных формул для пятерных систем, в целях большей наглядности, необходимо прибегнуть к комбинированным способам изображения диаграмм состав — свойство, т. е. применять в сочетании геометрические и алгебраические методы.

Этот прием нами уже применялся неоднократно. Он заключается в том, что на координатные оси, изображающие состав в двойных системах, налагаются дополнительные условия, т. е. изменение свойства в данной системе в виде функции. Такие координатные оси состава можно «нагрузить» и рядом других дополнительных условий. Это особенно легко сделать, если налагаемое дополнительное условие выражается линейной зависимостью от состава. Это, в частности, относится к концентрации растворителя S. Наложение дополнительных условий не должно изменять «структуры» первоначальной зависимости. Поясним это положение на примере. Допустим, что состав тройной взаимной системы (19), изображаемый в квадрате состава, мы получаем, исходя ото всех четырех веществ. Эта зависимость представлена уравнением (53).

Данное уравнение, преобразуя относительно переменных x, z, получим

$$g = \{(AU)\} + x\{(BU) - (AU)\} + z\{(AW) - (AU)\} + \\ + xz\{(AU) + (BW) - (AW) - (BU)\}. \tag{57}$$

«Нагружая» координатные оси и функциями, характеризующими изменение свойства от состава (рис. 4), получим уравнение поверхности свойства для тройной взаимной системы [8]

$$t = F(x, z) \equiv [\psi(x) + \lambda(z) - T_1] + x[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2] + \\ + z[\varphi(x) - \psi(x) + T_1 - T_4] + xz[T_2 + T_4 - T_1 - T_5]. \tag{58}$$

При выводе уравнения (58), которое по структуре должно быть аналогично уравнению (57), необходимо было выполнить условие, что функции, выражающие кривые свойства в двойных системах, сочетаются линейно при изменении состава системы. Без такого условия структура уравнения (58) не будет аналогичной (57).

Приведем уравнение и для четверной взаимной системы с растворителем, представленной на рис. 4, т. е. для системы (13):

$$t = M_1(x, z, \pi) \equiv \{a(x, \pi) + c(z, \pi) + \delta(\pi)\} + \\ + x\{d(z, \pi) - c(z, \pi) + \delta(\pi) - \varepsilon(\pi)\} + \\ + z\{b(x, \pi) - a(x, \pi) + \delta(\pi) - \alpha(\pi)\} + xz\{\alpha(\pi) + \varepsilon(\pi) - \delta(\pi) - \beta(\pi)\}, \tag{59}$$

где

$$t = a(x, \pi) \equiv [\psi(x) + \delta(\pi) - T_1] + x[\varepsilon(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_2]; \tag{60}$$

$$t = b(x, \pi) \equiv [\varphi(x) + \alpha(\pi) - T_4] + x[\beta(\pi) - \alpha(\pi) + T_4 - T_5]; \tag{61}$$

$$t = c(z, \pi) \equiv [\lambda(z) + \delta(\pi) - T_1] + z[\alpha(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_4]; \tag{62}$$

$$t = d(z, \pi) \equiv [\rho(z) + \varepsilon(\pi) - T_2] + z[\beta(\pi) - \varepsilon(\pi) + T_2 - T_5]. \tag{63}$$

Уравнение (59) также по структуре аналогично уравнению (57).

Во всех трех уравнениях (57)—(59) фигурными скобками выделены те элементы уравнений, которые по-разному связаны с текущими координатами x, z — координатами квадрата состава. Дополнительные условия, налагаемые на координатные оси x, z, т. е. изменение свойства (58) и

изменение свойства и концентрации растворителя (59), вписаны в фигурные скобки.

Следовательно, относительно координатных осей x, z, все три вида зависимости (57)—(59) можно представить в квадрате состава, несмотря на то, что первая зависимость (57) имеет две переменные, и, таким образом, изображается двумерной диаграммой, вторая (58) — три переменные и изображается в пространстве, а третья зависимость (59) — четыре переменные и изображается четырехмерно. Это обстоятельство является исключительно важным, так как в результате совокупного выражения состава и свойств системы алгебраическими и геометрическими методами нам удается понизить «мерность» диаграмм состав — свойство.

Дополнительные условия, налагаемые на координатную ось, мы связываем с ортогональной проекцией именно на данную ось (ребро).

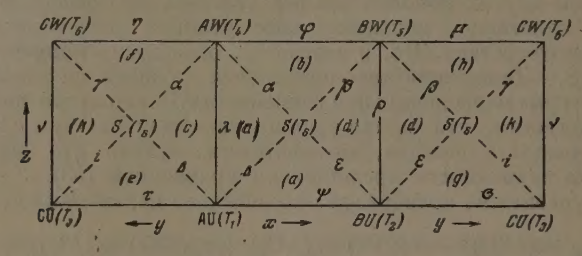


Рис. 5

Только что сказанное можно пояснить на следующем примере. На рис. 4 в квадрате состава, согласно уравнению (59), мы выражаем данные четверной взаимной системы с растворителем. Данные, относящиеся к тройным системам с растворителем (25), (22), (28), (29), можно расположить по граням куба или в плоскости основания, или любым другим способом. Во всех случаях наше условие ортогональности к данной координатной оси остается выполненным. Расположение в плоскости, как это дано на рис. 3 и 4, удобно для введения в диаграмму новой переменной, например второго растворителя или второго свойства системы.

Итак, понижая мерность изображения четверных систем (11)—(15) до плоскостного (двумерного), мы имеем возможность эти плоскости замкнуть в призму состава таким образом, что получим «остов» четверной взаимной системы (16). Также очевидно, что из шести четверных систем (11)—(16) независимыми системами являются три (13)—(15), т. е. те, которые ограняют остов призмы с боков. Следовательно, для получения интерполяционного уравнения (расчета свойств пятерных взаимных систем с растворителем по данным для двойных систем) вполне достаточно известным образом объединить три уравнения для четверных взаимных систем с растворителем, тогда как три других уравнения будут определяться общим уравнением.

Первое из этих уравнений в сокращенном виде дано в (59). Для получения двух других уравнений, во избежание путаницы, приведем следующие пояснения. Проекцию симплекса (рис. 1) с семью независимыми вершинами развернем в проекции на плоскость, как это дано на рис. 5. На рис. 5, чтобы не загромождать чертежа, все 15 функций двойных систем обозначены только буквами. Затем координаты растворителя π, которые сходятся в вершинах пирамид S (T_S), ставим перпендикулярно к плоскости чертежа, т. е. получаем изображения, аналогичные рис. 4.

При выводе двух других уравнений для четверных взаимных систем с растворителем, аналогичных уравнению (59), мы должны воспользоваться уравнениями для тройных систем с растворителем, аналогично уравнениям (60)—(63). Уравнения (60)—(63) описывают изменение свой-

ства в системах (25), (22), (28), (29). На рис. 5 сокращенное обозначение этих уравнений дано буквами в скобках, соответственно *a*, *в*, *c*, *d*.

Напишем такие уравнения и для остальных пяти тройных систем с растворителем (26), (23), (27), (24), (30). На рис. 5 буквами в скобках, соответственно *e*, *f*, *g*, *h*, *k* указано применение уравнений (64)—(68), т. е. описывающих изменение свойства в системах (26), (23), (27), (24), (30):

$$t = l(y, \pi) \equiv [\tau(y) + \delta(\pi) - T_1] + y[\iota(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_3]; \quad (64)$$

$$t = f(y, \pi) \equiv [\eta(y) + \alpha(\pi) - T_4] + y[\gamma(\pi) - \alpha(\pi) + T_4 - T_6]; \quad (65)$$

$$t = g(y, \pi) \equiv [\sigma(y) + \varepsilon(\pi) - T_2] + y[\iota(\pi) - \varepsilon(\pi) + T_2 - T_3]; \quad (66)$$

$$t = h(y, \pi) \equiv [\mu(y) + \beta(\pi) - T_5] + y[\gamma(\pi) - \beta(\pi) + T_5 - T_6]; \quad (67)$$

$$t = k(z, \pi) \equiv [\nu(z) = \iota(\pi) - T_3] + z[\gamma(\pi) - \iota(\pi) + T_3 - T_6]. \quad (69)$$

Мы не приводим построений, аналогигичных рис. 4, необходимых для вывода двух других уравнений, а ограничимся приведением табл. 3 — замены одних обозначений другими, при переходе от первой системы ко второй и третьей. Заменяемые элементы берутся из того же столбца.

Таблица 3

1	AU T_1	BU T_2	AW T_4	BW T_5	$\psi(x)$	$\varphi(x)$	$\lambda(z)$	$\rho(z)$	$\delta(\pi)$	$\varepsilon(\pi)$	$\alpha(\pi)$	$\beta(\pi)$
1	Au T_1	CU T_3	AW T_4	CW T_6	$\tau(y)$	$\eta(z)$	$\lambda(z)$	$\nu(z)$	$\delta(\pi)$	$\iota(\pi)$	$\alpha(\pi)$	$\gamma(\pi)$
3	BU T_2	CU T_3	BW T_5	CW T_6	$\sigma(y)$	$\mu(y)$	$\rho(z)$	$\lambda(z)$	$\varepsilon(\pi)$	$\iota(\pi)$	$\beta(\pi)$	$\gamma(\pi)$

Итак, уравнения, аналогичные уравнению (59), будут следующими:

$$\begin{aligned} t = M_2(y, z, \pi) \equiv \{g(y, \pi) + d(z, \pi) - \varepsilon(\pi)\} + \\ + y\{k(z, \pi) - d(z, \pi) + \varepsilon(\pi) - \iota(\pi)\} + \\ + z\{h(y, \pi) - g(y, \pi) + \varepsilon(\pi) - \beta(\pi)\} + yz\{\beta(\pi) + \iota(\pi) - \varepsilon(\pi) - \gamma(\pi)\}; \quad (69) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t = M_3(y, z, \pi) \equiv \{l(y, \pi) + c(z, \pi) - \delta(\pi)\} + \\ + y\{k(z, \pi) - c(z, \pi) + \delta(\pi) - \iota(\pi)\} + \\ + z\{f(y, \pi) - l(y, \pi) + \delta(\pi) - \alpha(\pi)\} + yz\{\alpha(\pi) + \iota(\pi) - \delta(\pi) - \gamma(\pi)\}. \quad (68) \end{aligned}$$

Они описывают изменение свойства в системах (15), (14).

Подставляя в уравнения (59), (69), (70) значения из (60)—(68), получим исходные уравнения, на основе которых получим искомое интерполяционное уравнение для расчета свойств пятерных систем с растворителем по данным для двойных систем:

$$\begin{aligned} t = M_1(x, z, \pi) \equiv \begin{Bmatrix} [\psi(x) + \delta(\pi) - T_1] + x[\varepsilon(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_2] + \\ + [\lambda(z) - T_1] + z[\alpha(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_4] \end{Bmatrix} + \\ + x\begin{Bmatrix} [\rho(z) - T_2] + z[\beta(\pi) - \varepsilon(\pi) + T_2 - T_5] - \\ - \lambda(z) - T_1] - z[\alpha(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_4] \end{Bmatrix} + \\ + z\begin{Bmatrix} [\varphi(x) - T_4] + x[\beta(\pi) - \alpha(\pi) + T_4 - T_5] - \\ - [\psi(x) - T_1] - x[\varepsilon(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_2 \end{Bmatrix} + \\ + xz\{\alpha(\pi) + \varepsilon(\pi) - \beta(\pi) - \delta(\pi)\}; \quad (71) \end{aligned}$$

$$t = M_2(y, z, \pi) \equiv \begin{Bmatrix} [\sigma(y) + \varepsilon(\pi) - T_2] + y[\iota(\pi) - \varepsilon(\pi) + T_2 - T_3] + \\ + [\rho(z) - T_2] + z[\beta(\pi) - \varepsilon(\pi) + T_2 - T_5] \end{Bmatrix} +$$

$$+ y \begin{Bmatrix} [\nu(z) - T_3] + z[\gamma(\pi) - \iota(\pi) + T_3 - T_6] - \\ - [\rho(z) - T_2] - z[\beta(\pi) - \varepsilon(\pi) + T_2 - T_5] \end{Bmatrix} +$$

$$+ z \begin{Bmatrix} [\mu(y) - T_5] + y[\gamma(\pi) - \beta(\pi) + T_5 - T_6] - \\ - [\sigma(y) - T_2] - y[\iota(\pi) - \varepsilon(\pi) + T_2 - T_3] \end{Bmatrix} +$$

$$+ yz\{\beta(\pi) + \iota(\pi) - \varepsilon(\pi) - \gamma(\pi)\}; \quad (72)$$

$$t = M_3(y, z, \pi) \equiv \begin{Bmatrix} [\tau(y) + \delta(\pi) - T_1] + y[\iota(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_3] + \\ + [\lambda(z) - T_1] + z[\alpha(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_4] \end{Bmatrix} +$$

$$+ y \begin{Bmatrix} [\nu(z) - T_3] + z[\gamma(\pi) - \iota(\pi) + T_3 - T_6] - \\ - [\lambda(z) - T_1] - z[\alpha(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_4] \end{Bmatrix} +$$

$$+ z \begin{Bmatrix} [\eta(y) - T_4] + y[\gamma(\pi) - \alpha(\pi) + T_4 - T_6] - \\ - [\tau(y) - T_1] - y[\iota(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_3] \end{Bmatrix} +$$

$$+ yz[\alpha(\pi) + \iota(\pi) - \delta(\pi) - \gamma(\pi)]. \quad (73$$

Для получения искомого интерполяционного уравнения (гиперповерх- ности свойства четырехмерного измерения) пятерной взаимной систем с растворителем, уравнения (71)—(73) сочетаем по тому же принципу который нами применен для тройных систем и для четверных взаимны систем. Для этой цели можно воспользоваться поясняющей схемой представленной на рис. 2. Пусть, в сечении *abc* при заданных и постоянны значениях z, π, функции (71)—(73) зависимы от x, y. Далее, если принять что со стороны *ab* свойство в системе описывается уравнением (71), *b*, *c*—(72 и *ac* — (73), то изменение свойства в сечении *abc* можно рассчитать п уравнению для тройных систем [9].

Как отмечалось, при образовании поверхности свойства таких систе одна из кривых свойства принимается за особую кривую поверхност переноса. Это положение остается в силе и в том случае, если координат ные оси тройной системы (стороны треугольника) нагружены дополнител ными условиями. Так, например, на рис. 2 представлен остов пятерно взаимной системы с растворителем; следовательно, каждая из координатны осей (*ab*, *bc*, *ac* в сечении *abc*) имеет зависимость четырехмерного измерения

Принимая сторону *ab* за особую образующую гиперповерхности, кото рая описывается уравнением (71), получим искомое интерполяционно уравнение (74). Уравнение (74) нами записано в развернутом виде, именн так, как оно слагается из уравнений (71)—(73). Такое написание уравне ния (74) удобно и для проверки, и для анализа. В самом деле, если в пятер ную взаимную систему с растворителем (7) в качестве ее составных часте входят четверные системы (11)—(16), то и уравнение (74), описывающе свойство в пятерной системе, разрешенное при определенных значения (соответственно сечениям), даст частные шесть уравнений, которые опи сывают изменение свойства в четверных системах (11)—(16). Для лучшег уяснения структуры уравнения (74) оно подразделено большими и малы ми фигурными и квадратными скобками.

$$t = R(x, y, z, \pi) \equiv M_1(x, z, \pi) + \frac{x - y/2}{1 - y}[M_3(y, z, \pi) - M_1(x_2, z, \pi)] +$$

$$+ \frac{1 - x - y/2}{1 - y}[M_2(y, z, \pi) - M_2(x_1, z, \pi)] =$$

$$
\left\|\begin{array}{l}
\left\{\begin{array}{l}[\psi(x+\delta(\pi)-T_1]+x[\varepsilon(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_2]+\\ +[\lambda(z)-T_1]+z[\alpha(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_4]\end{array}\right\}+\\
+x\left\{\begin{array}{l}[\rho(z)-T_2]+z[\beta(\pi)-\varepsilon(\pi)+T_2-T_5]-\\ -[\lambda(z)-T_1]-z[\alpha(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_4]\end{array}\right\}\\
+z\left\{\begin{array}{l}[\varphi(x)-T_4]+x[\beta(\pi)-\alpha(\pi)+T_4-T_5]-\\ -[\psi(x)-T_1]-x[\varepsilon(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_2]\end{array}\right\}+\\
+xz[\alpha(\pi)+\varepsilon(\pi)-\delta(\pi)-\beta(\pi)]
\end{array}\right\|^{\mathrm{I}}+
$$

$$
\frac{x-y/2}{1-y}\left\{\begin{array}{l}
\left\|\begin{array}{l}
\left\{\begin{array}{l}[\sigma(y)+\varepsilon(\pi)-T_2]+y[\iota(\pi)-\varepsilon(\pi)+T_2-T_3]+\\ +[\rho(z)-T_2]+z[\beta(\pi)-\varepsilon(\pi)+T_2-T_5]\end{array}\right\}+\\
+y\left\{\begin{array}{l}[\nu(z)-T_3]+z[\gamma(\pi)-\iota(\pi)+T_3-T_6]-\\ -[\rho(z)-T_2]-z[\beta(\pi)-\varepsilon(\pi)+T_2-T_5]\end{array}\right\}+\\
+z\left\{\begin{array}{l}[\mu(y)-T_5]+y[\gamma(\pi)-\beta(\pi)+T_5-T_6]-\\ -[\sigma(y)-T_2]-y[\iota(\pi)-\varepsilon(\pi)+T_2-T_3]\end{array}\right\}+\\
+yz[\beta(\pi)+\iota(\pi)-\gamma(\pi)-\varepsilon(\pi)]
\end{array}\right\|^{\mathrm{II}}-\\
-\left\|\begin{array}{l}
\left\{\begin{array}{l}[\psi(1-y/2)+\delta(\pi)-T_1]+(1-y/2)[\varepsilon(\pi)-\delta(\pi)+\\ +T_1-T_2+][\lambda(z)-T_1]+z[\alpha(\pi)-\delta m]+T_1-T_4]\end{array}\right\}+\\
+(1-y/2)\left\{\begin{array}{l}[\rho(z)-T_2]+z[\beta(\pi)-\varepsilon(\pi)+T_2-T_5]-\\ -[\lambda(z)-T_1]-z[\alpha(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_4]\end{array}\right\}+\\
+z\left\{\begin{array}{l}[\varphi(1-y/2)-T_4]+(1-y/2)[\beta(\pi)-\alpha(\pi)+T_4-T_5-\\ -[\psi(1-y/2)-T_1]-(1-y/2)[\varepsilon(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_2]\end{array}\right\}+\\
\pm(1-y/2)z[\alpha(\pi)+\varepsilon(\pi)-\delta(\pi)-\beta(\pi)]
\end{array}\right\|^{\mathrm{Ia}}
\end{array}\right\}+
$$

$$
+\frac{1-x-y/2}{1-y}\times
$$

$$
\left\{\begin{array}{l}
\left\|\begin{array}{l}
\left\{\begin{array}{l}(\tau(y)+\delta(\pi)-T_1]+y[\iota(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_3]+\\ +[\lambda(z)-T_1]+z[\alpha(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_4]\end{array}\right\}+\\
+y\left\{\begin{array}{l}[\nu(z)-T_3]+z[\gamma(\pi)-\iota(\pi)+T_3-T_6]-\\ -[\lambda(z)-T_1]-z[\alpha(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_4]\end{array}\right\}+\\
+z\left\{\begin{array}{l}[\eta(y)-T_4]+y[\gamma(\pi)-\alpha(\pi)+T_4-T_6]-\\ -[\tau(y)-T_1]-y[\alpha(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_3]\end{array}\right\}+\\
+yz[\alpha(\pi)+\iota(\pi)-\delta(\pi)-\gamma(\pi)]
\end{array}\right\|^{\mathrm{III}}-\\
-\left\|\begin{array}{l}
\left\{\begin{array}{l}[\psi(y/2)+\delta(\pi)-T_1]+y/2[\varepsilon(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_2]+\\ +[\lambda(z)-T_1]+z[\alpha(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_4]\end{array}\right\}+\\
+y/2\left\{\begin{array}{l}[\rho(z)-T_2]+z[\beta(\pi)-\varepsilon(\pi)+T_2-T_5]-\\ -[\lambda(z)-T_1]-z[\alpha(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_4]\end{array}\right\}+\\
+z\left\{\begin{array}{l}[\varphi(y/2)-T_4]+y/2[\beta(\pi)-\alpha(\pi)+T_4-T_5]-\\ -\psi(y/2)-T_1]-y/2[\varepsilon(\pi)-\delta(\pi)+T_1-T_2\end{array}\right\}+\\
+\frac{yz}{2}[\alpha(\pi)+\varepsilon(\pi)-\beta(\pi)-\delta(\pi)]
\end{array}\right\|^{\mathrm{Ib}}
\end{array}\right\} \qquad (74)
$$

Справа наверху за большими квадратными скобками дана нумерац римскими цифрами, что указывает на исходные уравнения, соответствен (71), (72), (73). Два других уравнения (Ia), (Ib) являются частными в дами уравнения (71), разрешенного при значении $x_1 = y/2$ и $x_2 = 1 - y/$ Эти уравнения являются как бы балансирующими дополнениями.

Чтобы получить из уравнения (74) уравнения, описывающие измен ние свойства в четверных системах (11)—(16), необходимо его разреши при значениях из (51).

Разрешая уравнение (74) при $\pi = 0$, получим уравнение гиперповер ности свойства четырехмерного измерения, описывающее изменение сво ства в четверной взаимной системе (16):

$$t = Q(x, y, z) = \{[\psi(x) + \lambda(z) - T_1] + x[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2] + $$
$$+ z[\varphi(x) - \psi(x) + T_1 - T_4) + xz[T_2 + T_4 - T_1 - T_5]\} +$$
$$+ \frac{x - y/2}{1 - y} \left\{ \begin{array}{c} [\sigma(y) + \rho(z) - T_2] + y[\nu(z) - \rho(z) + T_2 - T_3] + \\ + z[\mu(y) - \sigma(y) + T_2 - T_5] + yz[T_3 + T_5 - T_2 - T_6] - \\ - \left[\psi\left(1 - \frac{y}{2}\right) + \lambda(z) - T_1\right] - \\ - \left(1 - \frac{y}{2}\right)\left[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2\right] - z\left[\varphi\left(1 - \frac{y}{2}\right) - \right. \\ \left. - \psi\left(1 - \frac{y}{2}\right) + T_1 - T_4\right] - \left(1 - \frac{y}{2}\right) z[T_2 + T_4 - T_1 - T_5] \end{array} \right\} +$$
$$+ \frac{1 - x - y/2}{1 - y} \left\{ \begin{array}{c} [\tau(y) + \lambda(z) - T_1] + y[\nu(z) - \lambda(z) + T_1 - T_3] + \\ + z[\eta(y) - \tau(y) + T_1 - T_4] + yz[T_3 + T_4 - T_1 - T_6] - \\ - \left[\psi\left(\frac{y}{2}\right) + \lambda(z) - T_1\right] - \frac{y}{2}[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2] - \\ - z\left[\varphi\left(\frac{y}{2}\right) - \psi\left(\frac{y}{2}\right) + T_1 - T_4\right] - \frac{yz}{2}[T_2 + T_4 - T_1 - T_5] \end{array} \right\} \quad (75)$$

Уравнение (75), ранее было выведено, исходя из уравнений п верхностей свойства для тройных взаимных систем. Разрешая уравнен (74) при $z = 0$, получим уравнение гиперповерхности свойства в четве ной системе (11), именно:

$$t = \{[\psi(x) + \delta(\pi) - T_1] + x[\varepsilon(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_2]\} +$$
$$+ \frac{x - y/2}{1 - y} \left\{ \begin{array}{l} [\sigma(y) + \varepsilon(\pi) - T_2] + y[i(\pi) - \varepsilon(\pi) + T_2 - T_3] - \\ - \left[\psi\left(1 - \frac{y}{2}\right) + \delta(\pi) - T_1\right] - \left(1 - \frac{1}{2}\right)[\varepsilon(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_2] \end{array} \right\} +$$
$$+ \frac{1 - x - y/2}{1 - y} \left\{ \begin{array}{l} [\tau(y) + \delta(\pi) - T_1] + y[i(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_3] - \\ - \left[\psi\left(\frac{y}{2}\right) + \delta(\pi) - T_1\right] - \frac{y}{2}[\varepsilon(\pi) - \delta(\pi) + T_1 - T_2] \end{array} \right\}. \quad (76)$$

Четверная система (11), т. е. AU—BU—CU—S представлена н рис. 3. Уравнение (76), описывающее изменение свойства в системе (11 можно получить и непосредственно, исходя из уравнений для тройны систем (25)—(27), именно уравнений (60), (64), (66). Принимая поверх ность свойства, описываемую уравнением (60), за особую образующу поверхности переноса [8], получим следующее уравнение гиперповерхност четырехмерного измерения;

$$t = \Lambda_1(x, y, \pi) \equiv$$
$$\equiv a(x, \pi) + \frac{x - y/2}{1 - y}[g(y, \pi) - a(x_1, \pi)] + \frac{1 - x - y/2}{1 - y}[e(y, \pi) - a(x_2, \pi)]. \quad (77)$$

Уравнение (77) тождественно уравнению (76), если заменить функ-и, входящие в уравнение (77), на их значения из (60), (64) (66) и при-ть во внимание, что $x_1 = y/2$, а $x_2 = 1 - y/2$. Разрешая уравнение) при $z = 1$, получим уравнение (78), аналогичное (76) и описываю-е изменение свойства в четверной системе (12), именно:

$$t = \{[\varphi(x) + \alpha(\pi) - T_4] + x[\beta(\pi) - \alpha(\pi) + T_4 - T_5]\} +$$
$$+ \frac{x - y/2}{1 - y} \left\{ \begin{array}{l} [\mu(y) + \beta(\pi) - T_5] + y[\gamma(\pi) - \beta(\pi) + T_5 - T_6] - \\ - \left[\varphi\left(\frac{y}{2}\right) + \alpha(\pi) - T_4\right] - \frac{y}{2}[\beta(\pi) - \alpha(\pi) + T_4 - T_5] \end{array} \right\} +$$
$$\frac{1 - x - y/2}{1 - y} \left\{ \begin{array}{l} [\eta(y) + \alpha(\pi) - T_4] + y[\gamma(\pi) - \alpha(\pi) + T_4 - T_6] - \\ - \left[\varphi\left(1 - \frac{y}{2}\right) + \alpha(\pi) - T_4\right] - \left(1 - \frac{y}{2}\right)[\beta(\pi) - \alpha(\pi) + T_4 - T_5] \end{array} \right\}. \quad (78)$$

авнение (78) можно также получить аналогично уравнению (77), т. е. ходя из уравнений для тройных систем (22) — (24), т. е. из уравнений), (65), (67) и принимая за особую образующую поверхность, описы-емую уравнением (61):

$$t = \Lambda_2(x, y, \pi) \equiv b(x, \pi) = \frac{x - y/2}{1 - y}[h(y, \pi) - b(x_1, \pi)] +$$
$$+ \frac{1 - x - y/2}{1 - y}[f(y, \pi) - b(x_2, \pi)]. \quad (79)$$

Разрешая уравнение (74) при $z = 0$, $x = 1 - y/2$, и $x = y/2$ получим ответственно уравнения (71) — (73), на основании которых получено авнение (74) и которые описывают изменение свойства в четверных аимных системах с растворителем, именно в системах (19) — (21).

При разрешении уравнения (74) при частных значениях по условию 1) необходимо принимать во внимание следующие тождества:

$$\begin{aligned} \psi(0) = \tau(0) = \lambda(0) = \delta(0) = T_1; \\ \psi(1) = \sigma(0) = \rho(0) = \varepsilon(0) = T_2; \\ \tau(1) = \sigma(1) = \nu(0) = \iota(0) = T_3; \\ \lambda(1) = \varphi(0) = \eta(0) = \alpha(0) = T_4; \\ \varphi(1) = \mu(0) = \rho(1) = \beta(0) = T_5; \\ \eta(1) = \mu(1) = \nu(1) = \gamma(0) = T_6; \\ \alpha(10 = \beta(1) = \gamma(1) = \delta(1) = \varepsilon(1) = \iota(1) = T_8. \end{aligned} \quad (80)$$

Соотношения (80) вполне очевидны из построения на рис. 1.

Разрешая уравнение (74) одновременно при двух фиксированных зна-ниях координат, получим интерполяционное уравнение поверхности ойств для тройных систем.

Например, задаваясь значениями: $z = 0$, $\pi = 0$ и $z = 1$, $\pi = 0$ и раз-шая уравнение (74) относительно этих значений, получим уравнения верхности свойства для тройных систем (17), (18), именно:

$$t = \theta_1(x, y) \equiv \psi(x) + \frac{x - y/2}{1 - y}[\sigma(y) - \psi(1 - y/2)] +$$
$$+ \frac{1 - x - y/2}{1 - y}[\tau(y) - \psi(y/2)]; \quad (81)$$

$$t = \theta_2(x, y) \equiv \varphi(x) + \frac{x - y/2}{1 - y}[\mu(y) - \varphi(1 - y/2)] +$$
$$+ \frac{1 - x - y/2}{1 - y}[\eta(y) - \varphi(y/2)]. \quad (82)$$

нее [9] такие уравнения нами были получены, исходя из заданных нкций для двойных систем.

Задаваясь значениями: $y = 0$, $\pi = 0$; $x = y/2$, $\pi = 0$ и $x = 1 - y/$
$\pi = 0$, получим из уравнения (74) уравнения поверхностей свойства дл
тройных взаимных систем (19) — (21), именно:

$$t = F_1(x, z) \equiv [\psi(x) + \lambda(z) - T_1] + x[\rho(z) - \lambda(z) + T_1 - T_2] + z[\varphi(x) - \psi(x) + T_1 - T_4] + xz[T_2 + T_4 - T_1 - T_5]; \quad (83$$

$$t = F_2(y, z) \equiv [\tau(y) + \lambda(z) - T_1] + y[\nu(z) - \rho(z) + T_1 - T_3] + z[\eta(y) - \tau(y) + T_1 - T_4] + yz[T_3 + T_4 - T_1 - T_6], \ldots \quad (84$$

$$t = F_3(y, z) \equiv [\sigma(y) + \rho(z) - T_2] + y[\nu(z) - \rho(z) + T_2 - T_3] + z[\mu(y) - \sigma(y) + T_2 - T_5] + yz[T_3 + T_5 - T_2 - T_6] \ldots \quad (85$$

Таблица 4

Системы и их нумерация в тексте статьи	Фиксированные координаты				Уравнения	
	x	y			свойства	состава
Четверные						
AU — BU — CU — S (11)	—	—	0	—	(76)	(45)
AW — BW — CW — S (12)	—	—	1	—	(78)	(46)
A, B // U, W + S (13)	—	0	—	—	(71, 59)	(47)
A, C // U, W + S (14)	$y/2$	—	—	—	(72, 69)	(48)
B, C // U, W + S (15)	$1-y/2$	—	—	—	(73, 70)	(49)
A, B, C // U, W (16)	—	—	—	0	(75)	(50)
Тройные						
AU — BU — CU (17)	—	—	0	0	(61)	(52)
AW — BW — CW (18)	—	—	1	0	(82)	—
A, B // U, W (19)	—	0	—	0	(83)	(53)
A, C // U, W (20)	$y/2$	—	—	0	(84)	—
B, C // U, W (21)	$1-y/2$	—	—	0	(85)	—
AW — BW — S (22)	—	0	1	—	(61)	(54)
AW — CW — S (23)	$y/2$	—	1	—	(65)	—
BW — CW — S (24)	$1-y/2$	—	1	—	(67)	Остальные по табл.
AU — BU — S (25)	—	0	0	—	(60)	
AU — CU — S (26)	$y/2$	—	0	—	(64)	
BU — CU — S (27)	$1-y/2$	—	0	—	(66)	
AU — AW — S (28)	0	0	—	—	(62)	
BU — BW — S (29)	1	0	—	—	(63)	
CU — CW — S (30)	$^1/_2$	1	—	—	(68)	
Двойные						
AU — BU	—	0	0	0	$t = \psi(x)$	По табл.
AU — CU	$y/2$	—	0	0	$t = \tau(y)$	
BU — CU	$1-y/2$	—	0	0	$t = \sigma(y)$	
AW — BW	—	0	1	0	$t = \varphi(x)$	
AW — CW	$y/2$	—	1	0	$t = \eta(x)$	
BW — CW	$1-y/2$	—	1	0	$t = \mu(y)$	
AU — AW	0	0	—	0	$t = \lambda(z)$	
BU — BW	1	0	—	0	$t = \rho(z)$	
CU — CW	$^1/_2$	1	—	0	$t = \nu(z)$	
AU — S	0	0	0	—	$t = \delta(\pi)$	
BU — S	1	0	0	—	$t = \varepsilon(\pi)$	
CU — S	$^1/_2$	1	0	—	$t = \iota(\pi)$	
AW — S	0	0	1	—	$t = \alpha(\pi)$	
BW — S	1	0	1	—	$t = \beta(\pi)$	
CW — S	$^1/_2$	1	1	—	$t = \gamma(\pi)$	
Однокомпонентные						
AU	0	0	0	0	T_1	
BU	1	0	0	0	T_2	
CU	$^1/_2$	1	0	0	T_3	
AW	0	0	1	0	T_4	
BW	1	0	1	0	T_5	
CW	$^1/_2$	1	1	0	T_6	
S	0	0	0	0	T_S	

івод этих уравнений ранее [8] нами был произведен, исходя из значе-
я функций для двойных систем.

В табл. 4 приведены обобщенные данные относительно пятерной взаим-
й системы с растворителем, состав которой определяется по общему авнению (37), а свойство — по (74).

Для четверных, тройных, двойных и однокомпонентных систем ука-
но фиксированное значение координат и соответствующие этим системам авнения для расчета свойств и состава. В табл. 4 большинство формул я расчета состава тройных и двойных систем не приведено, поскольку . составление вполне очевидно.

В настоящей статье не рассмотрены более сложные приемы составле-
я интерполяционных формул подобно тем, которые мы осуществили я четверных систем [10].

Экспериментальная проверка уравнения (74) будет произведена в по-
едующих практических исследованиях.

ВЫВОДЫ

Предложено уравнение гиперповерхности свойства пятимерного изме-
ния для расчета свойств пятерных взаимных систем с растворителем опытным данным для двойных систем.

В соотношениях (1)—(10) дано подразделение пятерных систем, которые ответствуют различным приемам составления интерполяционных фор-
ул. В (11)—(30) указаны четверные и тройные системы, входящие в пя-
рную (7), (8).

В соотношениях от (30) до (37) дан вывод уравнения состава пятерной стемы. Смесь, отвечающая составу g, принимается равной одному молю. (45)—(54) уравнение (37) разрешено относительно состава в четверных некоторых тройных системах. В (55) дано расположение кривых ойства двойных систем в фигуре состава пятимерного измерения. От 9) и кончая (71)—(73) даны уравнения свойства для четверных систем 3)—(15), на основе которых получено искомое уравнение (74) для пятер-
ой системы (7), (8). От (75) до (85) дано разрешение уравнения (74) для тверных и тройных систем, которые ранее [8—10] были получены из олее простых систем.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
6.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

В. Я. Аносов и С. А. Погодин. Основные начала физико-химического анализа. Изд. АН СССР, 1947; С. Н. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Изд. АН СССР, 1940, В. Н. Лодочников, Изв. СФХА, 2, 225, 1924; 3, 42, 1926.
Г. Тамман, Руководство по гетерогенным равновесиям, ОНТИ, 1933; В. Я. Аносов, Изв. СФХА, 9, 1936.
В. П. Радищев, Изв. СФХА, 9, 203, 219, 1936; 11, 5, 1938; 13, 85, 1940; 22, 33, 1953; 23, 46, 61, 1953.
Ф. М. Перельман, Изв. СФХА, 18, 64, 1949; 21, 65, 1952; 22, 21, 1953; 24, 299, 1954; 25, 61, 1965; 26, 38, 1955.
Ф. М. Перельман и А. Я. Зворыкин, Изв. СФХА, 19, 144, 1949; 20, 19, 1950; 26, 30, 1955.
А. Г. Бергман, Изв. СФХА, 11, 225, 291, 1938.
Н. И. Носков, Изв. СФХА, 26, 14, 1955.
С. Д. Громаков, Журн. физ. химии, 28, 1257, 1954.
С. Д. Громаков, Журн. физ. химии, 30, 2373, 1956.
). С. Д. Громаков, Журн. физ. химии, 30, 2621, 1956.

METHODS FOR CALCULATING QUI NARY SYSTEMS FROM DATA FOR BINAR ONES. COMMUNICATION I.

S. D. Gromakov (*Kazan*)

Summary

A five-dimensional equation for the hypersurface of properties has been propose for calculating the properties of qui nary reciprocal systems from experimental dat for binary ones.

In the expressions (1—10) a subdivision is made of the qui nary systems with re spect to different procedures for setting up the interpolation formulas. In (11—30) ar given the quaternary and ternary systems that are contained in the qui nary (7,8)

The equations from (30) to (37) present a derivation of the expression for the compo sition of the qui nary system. The mixture corresponding to the composition g i assumed to be one mole. In (45—54) equation (37) is solved with respect to the composi tion of quaternary and some ternary systems. In (55) is given the location of the propert curves for binary systems in the five-dimensional diagram of composition. From (59) t (71—73) are given the property equations for quaternary systems (13—15), on the basi of which is obtained the equation (74) for the qui nary system (7,8). From (75) to (85 is given the solution of (74) for quaternary and ternary systems that had previousl (2—5) been obtained from simpler systems.

The experimental verification of equation (74) will be given in forthcoming publications

К ВОПРОСУ О ПОСТРОЕНИИ НЕСИНГУЛЯРНЫХ ДИАГРАММ СОСТАВ — СВОЙСТВО

С. М. Дубровский

Целью настоящей работы является обоснование выбора способа выра-\
ния состава при построении несингулярных диаграмм состав — свойство.

В. Я. Аносов [1] показал, что если данное свойство является линейной нкцией состава, выраженного в весовых долях, а при построении диа-амм на абсциссе откладывать мольные доли, то кривая превращается прямой в гиперболу.

В физико-химическом анализе для выражения состава, наряду с моль-ми и весовыми долями, применяются также объемные доли. Следова-льно, возможны шесть переходов от одного способа выражения состава другому.

Если известны весовые доли раствора p, то мольные — x можно вы-слить так [1]:

$$x_A = \frac{M_B p_A}{M_A + (M_B - M_A) p_A}, \qquad (1)$$

е M_A и M_B — молекулярные веса компонентов.

Решив (1) относительно p_A, получаем

$$p_A = \frac{M_A x_A}{M_B + (M_A - M_B) x_A}. \qquad (2)$$

Аналогичные уравнения можно получить для расчета объемных до-й v, зная мольные доли

$$v_A = \frac{V_B v_A}{V_B + (V_A - V_B) x_A}. \qquad (3)$$

Обратный переход от v к x выразится формулой

$$x_A = \frac{V_A x_A}{V_A + (V_B - V_A) v_A}, \qquad (4)$$

е V_A и V_B — мольные объемы компонентов.

Зная плотности компонентов d и весовые доли, рассчитываем объем-ie доли:

$$v_A = \frac{d_B p_A}{d_A + (d_B - d_A) p_A}. \qquad (5)$$

Из уравнения (5) находим:

$$p_A = \frac{d_A v_A}{d_B + (d_A - d_B) v_A}. \qquad (6)$$

В. Я. Аносовым [1] было показано, что если в уравнение

$$y = kp + n, \qquad (7)$$

ражающем линейную зависимость свойства простейшего раствора от состава в весовых долях, подставить значение p, вычисленное по фор-

муле (2), то зависимость между составом в мольных долях и свойство выразится уравнением

$$(M_A - M_B)xy + (M_Bn - M_An - kM_A)x + M_By - M_Bn = 0. \quad (8)$$

Если же свойство аддитивно в мольных долях, то

$$y = kx + n. \quad (9)$$

Подставляя вместо x его значение из уравнения (1), получаем

$$(M_B - M_A)py + (M_An - M_Bn - kM_B)p + M_Ay - M_An = 0. \quad (10)$$

Для переходов от весовых долей к объемным необходимо в уравнение (7) подставить значение p из уравнения (6):

$$(d_A - d_B)vy + (nd_B - nd_A - kd_A)v + d_By - nd_B = 0. \quad (11)$$

Для перехода от x к v в (9) подставляем значение x из (4);

$$(V_B - V_A)vy + (nV_A - nV_B - kV_B)v + V_Ay - nV_A = 0. \quad (12)$$

Если данное свойство является линейной функцией v, т. е.

$$y = kv + n, \quad (13)$$

то уравнение, связывающее состав, выраженный в весовых долях, свойство принимает вид

$$(d_B - d_A)py + (nd_A - nd_B - kd_B)p + d_Ay - nd_A = 0. \quad (14)$$

При переходе от v к x зависимость $F(xy) = 0$ можно записать в вид

$$(V_A - V_B)xy + (V_Bn - V_An - kV_A)x + V_By - nV_B = 0. \quad (15)$$

Уравнения (8), (10), (11), (12), (14) и (15) являются однотипным уравнениями второго порядка, отличающимися друг от друга аргументо (способ выражения состава) и параметрами при переменных.

В. Я. Аносов [1] показал, что (8) и (10) являются уравнениями ги перболы; следовательно (11), (12), (14) и (15) тоже являются уравне ниями гиперболы.

Кривые, описываемые уравнениями (8), (10), (11), (12), (14) и (15 вырождаются в пару пересекающихся прямых, когда дискриминант о щего уравнения равен нулю. Дискриминант общего уравнения бывае равным нулю в тех случаях, когда $M_A = M_B$ для переходов от p к и обратно, при этом $x_A = p_A$; когда $d_A = d_B$ для переходов от v к p обратно. В этом случае $p_A = v_A$, а также при $V_A = V_B$ для переходо от x к v и обратно; при этом $x_A = v_A$.

Вырождение гиперболы в пару пересекающихся прямых может пр изойти в том случае, когда $k = 0$. В этом случае при любом способе выр жения состава изотерма свойств представляет собой прямую, параллел ную абсциссе.

Во всех других случаях свойства простейших растворов представляю собой прямые линии только при каком-либо одном способе выражени состава. Например, изотерма давления пара системы бензол — хлорбе зол [2] является прямой при выражении состава в мольных долях. Есл же построить изотерму, выражая состав в весовых или объемных доля то прямая превращается в гиперболу. Эти гиперболы не имеют экстрем мов, так как проведенные преобразования не изменяют ни порядка, н величины ординат.

Абсцисса, для которой наблюдается максимальное отклонение от адд тивности, может быть рассчитана на основании теоремы Лагранжа о к нечном приращении

$$\frac{y_A - y_B}{A - Б} = f'(x), \quad (1$$

Как известно [3], левая часть уравнения (16) равна k. Правая часть уравнения может быть получена, если в (7) подставить значение p, рассчитанное по (2) и взять производную.

В табл. 1 приведены абсциссы, отвечающие максимальным отклонениям от аддитивности.

Таблица 1

Абсциссы, отвечающие максимальным значениям Δy

Вид перехода	Абсцисса $\Delta y_{макс}$	Вид перехода	Абсцисса $\Delta y_{макс}$
от x к p	$p_2 = \frac{1}{\sqrt{M_B/M_A}+1}$	от p к x	$x_2 = \frac{1}{\sqrt{M_A/M_B}+1}$
от v к p	$p_2 = \frac{1}{\sqrt{d_B/d_A}+1}$	от p к v	$v_2 = \frac{1}{\sqrt{d_A/d_B}+1}$
от x к v	$v_2 = \frac{1}{\sqrt{V_B/V_A}+1}$	от v к x	$x_2 = \frac{1}{\sqrt{V_A/V_B}+1}$

Как видно из табл. 1, если ряд свойств системы при определенном способе выражения состава изобразится прямыми, то независимо от наклона прямых при переходе к другому способу выражения состава максимальное отклонение от аддитивности любого свойства для одной и той же системы соответствует одному и тому же составу. Этот состав определяется не взаимодействием между компонентами, а отношением молекулярных весов для переходов от x к p и обратно [1], плотностей для переходов от v к p и обратно и молекулярных объемов для переходов от v к x и обратно.

Если обозначить свойства компонентов M, d и V буквой ρ, а состав x, p и v буквой C, то отклонения от аддитивности Δy могут быть выражены уравнением [1]:

$$\Delta y = \frac{k(\rho_A - \rho_B) C (1 - C)}{\rho_A C + \rho_B (1 - C)}, \tag{17}$$

которым можно пользоваться для переходов от p к x, от p к v и от v к x. Для обратных переходов, т. е. от x к p, от v к p и от x к v;

$$\Delta y = \frac{k(\rho_B - \rho_A) C (1 - C)}{\rho_B C + \rho_A (1 - C)}. \tag{18}$$

В формулах (17) и (18) C и $1 - C$ всегда положительны.

Таким образом, знак Δy, т. е. направление выпуклости и гиперболы зависит от значения k и разности $\rho_A - \rho_B$. Возможные случаи приведены ниже.

Переходы: от p к x, от p к v и от v к x при $k > 0$ и $\rho_B > \rho_A$, $\Delta y > 0$, при $k > 0$ и $\rho_B < \rho_A$, $\Delta y < 0$, при $k < 0$ и $\rho_B > \rho_A$, $\Delta y < 0$, при $k < 0$ и $\rho_B < \rho_A$, $\Delta y > 0$. Переходы от x к p, от x к v и от v к p, при $k > 0$ и $\rho_A > \rho_B$, $\Delta y > 0$, при $k > 0$ и $\rho_A < \rho_B$, $\Delta y < 0$, при $k < 0$ и $\rho_A > \rho_B$, $\Delta y > 0$, при $k < 0$ и $\rho_A < \rho_B$, $\Delta y > 0$.

Если $\Delta y > 0$, то гипербола обращена выпуклостью от оси абсцисс. При противоположном направлении выпуклости $\Delta y < 0$.

Таким образом, изотермы свойств простейших растворов могут быть прямыми линиями лишь при одном определенном, характерном для данного свойства способе выражения состава. При всяком другом способе выражения состава они прямыми не будут (исключения отмечены выше).

Следовательно, отклонение изотерм свойств простейших систем от прямых следует приписать не образованию «первичных комплексов» [4], [5], а тому, что не обосновывают способа выражения состава.

Иллюстрацией сказанного может послужить рис. 1 [6], на котором нанесены изотермы показателя преломления системы $CHBr_3 - C_6H_6$, как функция объемных (кривая *1*) и весовых (кривая *2*) долей. Первая изотерма прямолинейна, а вторая представлеяет собой гиперболу, обращенную выпуклостью к оси состава.

Если изотерма исследуемой иррациональной системы проходит над положительной гиперболой, то после преобразования кривая будет проходить над аддитовной прямой. Например, кривые n_D системы пиперидин—

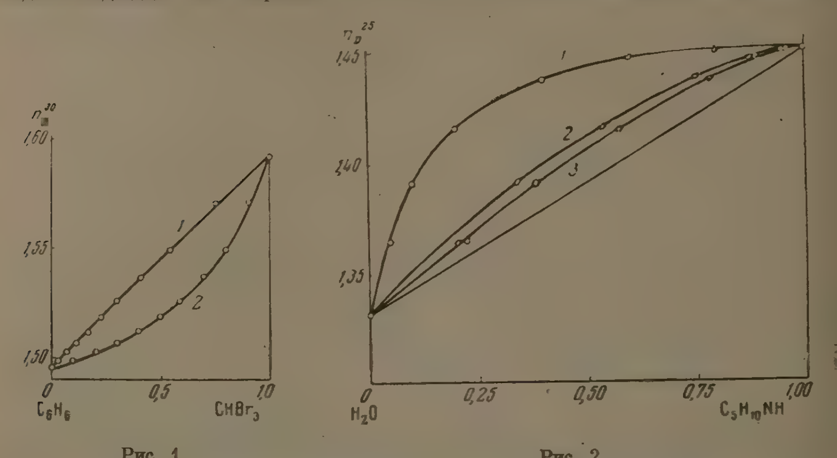


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Изотермы показателя преломления системы бензол — бромоформ; $1 - n_D^{30}(v)$; $2 - n_D^{30}(p)$

Рис. 2. Изотермы показателя преломления системы пиперидин — вода: $1 - n_D^{25}(x)$; $2 - n_D^{25}(p)$; $3 - n_D^{25}(v)$

вода [7], как функции мольных, объемных и весовых долей, обращены выпуклостью от оси абсцисс (см. рис. 2).

На основании классификации типов изотерм показателя преломления, по В. Я. Аносову [8], данную систему следует отнести к иррациональным. Между рефрактометрическими и другими методами исследования в данном случае противоречий не возникает.

Ошибки в объяснении протекающих в неидеальных системах процессов могут произойти, если кривая проходит между гиперболой и прямой. В этих случаях, в результате произвольного выбора способа выражения состава, кривая меняет направление (изменяется знак Δy). Примером могут служить изотермы показателя преломления систем этанол — гептан [9] и этанол — бензальдегид [10].

Адкинс и Бродерик [10], исследовавшие взаимодействие альдегидов со спиртами, обнаружили, что изотермы n_D (p) систем ацетальдегид — этанол, гептальдегид — этанол обладают максимумом, а таким же образом построенная кривая для системы бензальдегид — этанол обращена выпуклостью к оси состава. Причину такого различия хода кривой последней системы они не могли объяснить. Если же, вместо принятых авторами [10] весовых долей, построить изотермы $n_D(v)$ (рис. 3, кривая *3*), то противоречие устраняется, так как Δn $(v) > 0$.

Как известно, такой способ построения диаграмм показателя преломления наиболее обоснован [11].

Таким образом, при произвольном выборе способа построения диаграмм состав— свойство можно получить изотермы свойств простейших растворов, представляющие собой положительные $\Delta y > 0$ или отрицательные $\Delta y < 0$ гиперболы. Вид этих кривых зависит не от процессов, протекающих в системах, а от физических свойств компонентов. Следовательно, полученные при построении диаграмм несингулярные изотермы могут быть двоякого происхождения: а) отражающие химическое взаимодействие в растворах, т. е. диссоциационно-ассоциационные процессы, б) являющиеся результатом произвольного способа выражения состава.

Вышеизложенные рассуждения требуют строго обоснованного способа выражения состава при построении диаграмм состав — свойство. В полном согласии с классификацией типов систем Н. С. Курнакова [12] и принятой им классификацией химических диаграмм можно сказать, что единственно правильным методом построения несингулярных диаграмм состав — свойство является выбор таких единиц выражения состава, пользуясь которыми, можно получить линейную зависимость свойства от состава для простейшего раствора.

Возможны исключения. Графики отклонений от аддитивности простейших растворов представляют собой прямые, совпадающие с осью состава [13]. Это значит, что $k = 0$ и, следовательно, кривые второго порядка вырождаются в прямые линии. Так как на графике $\Delta y(x)$ имеется мольный состав, для которого характерно максимальное значение Δy, то рационально строить диаграммы Δy — мольные доли.

Так как теплоты смещения простейших растворов равны нулю, то по тем же соображениям рационально строить диаграммы: теплоты смешения — мольные доли.

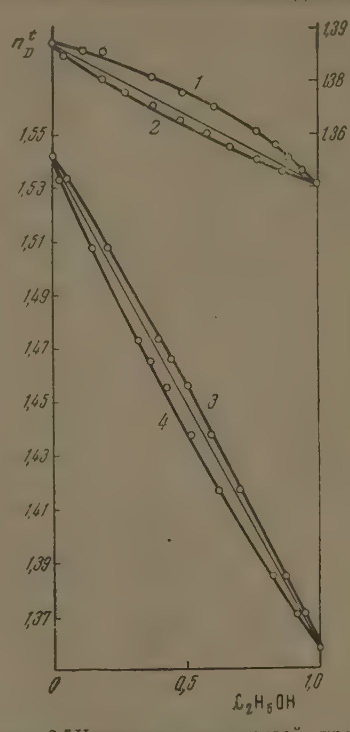


Рис. 3. Изменение вида кривой, при переходе от одного способа выражения состава к другому: *1* — n_D^{20} (x); *2* — n_D^{20} (v) — системы этанол — гептан; *3* — $n_D^{25}(v)$; *4* — n_D^{25} (p) — системы этанол — бензальдегид

В случае рациональных систем, следуя предложенному В. Я. Аносовым [1] методу, можно показать [14], что для шести возможных переходов все виды сингулярных точек сохраняются. Поэтому, чтобы ясно был виден состав образовавшегося соединения, диаграммы рациональных систем следует строить, откладывая на оси абсцисс мольные доли.

ВЫВОДЫ

1. Теоретическое и экспериментальное обоснования способа построения диаграмм состав — свойство состоит в том, что необходимо для данного свойства подобрать такой характерный способ выражения состава, при котором данное свойство простейшего раствора является линейной функцией состава.

2. На основании анализа изменения вида изотермы при переходе от одного способа выражения состава к другому доказано, что изогнутые

кривые свойства могут быть получены не только у иррациональных систем, но также у простейших растворов при произвольном выборе способа выражения состава.

3. Указано, что при произвольном способе выражения состава при построении диаграмм состав — свойство могут возникнуть ошибки при определении зависимости между составом и свойствами двойных жидких систем.

4. С чисто методической точки зрения, в случае рациональных систем, нагляднее строить диаграммы состав — свойство, откладывая по оси абсцисс мольные доли. При этом способе построения диаграмм виден состав образовавшегося соединения, а при всех возможных видах переходов сингулярная точка сохраняется.

5. Изотермы теплот смешения следует строить, откладывая по оси абсцисс мольные доли.

6. При построении графиков состав — отклонение от аддитивности, независимо от способа выражения состава, при построении диаграммы состав—свойство следует чертить графики, откладывая по оси абсцисс мольные доли. В этом случае преобразование прямой в гиперболу не происходит.

Львовский сельскохозяйственный институт

Поступила 15.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Аносов, Изв, инст. ФХА, 5, 143, 1931.
2. A. R. Martin a. B. Collie, Journ. Chem. Soc., 2658, 1932.
3. В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1947, стр. 93.
4. Г. К. Александров, ДАН, 27, 778, 1940.
5. И. В. Красовский и Р. Н. Дикая, Укр. хим. журн., 21, 104, 1955.
6. J. L. Whitman a. Le Roy Clardy, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 237, 1936.
7. В. Я. Тейтельбаум, Н. А. Трифонов и В. Р. Хачатурьян, Журн. физ. химии, 21, 603, 1947.
8. В. Я. Аносов, Изв. лист. ФХА, 3,379, 454, 1926; Изв. сект. ФХА, 9, 255, 1936.
9. C. P. Smyth, E. B. Engela, E. B. Wilson, Journ, Amer. Chem. Soc., 51, 1736, 1929.
10. H. Adkins a. A. E. Broderik, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 449, 1928.
11. Б. В. Иоффе, Журн. общ. химии, 23, 190, 1952.
12. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Изд-во АН СССР, М.—Л ., 1940, стр. 102.
13. В. Я. Аносов, Изв. сект. физ. хим. анализа, 26, 44, 1955.
14. С. М. Дубровский. Диссертация ИОНХ АН УССР, Киев, 1955, стр. 34.

ON THE PLOTTING OF NON-SINGULAR COMPOSITION-PROPERTY DIAGRAMS

S. M. Dubrovskii (*Lvov*)

Summary

The criterium for the right plotting of the composition-property diagram is the linear relation between the given property of the ideal solution and the expression for its composition. If instead of the expression for the composition characteristic of the property some other expression is plotted on the abscissa axis, the straight line will become a hyperbola. For transitions from weight to molar fractions and vice versa this conclusion was made by V. Ya. Anosov In this report it is extended to transitions from weight and molar to volume fractions.

If a non-characteristic method for expressing the composition is used as the abscissas in plotting diagrams, then non-linear curves may be obtained for the ideal systems. If associative-dissociative processes take place in a system and the curve passes between a straight line and a hyperbola when using the characteristic method of expressing the composition, on transition to another way of expression a reversal of curvature takes place.

These characteristics of the property-composition diagrams, arising from the method of their plotting, may serve as a source of error in their interpretation.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА В СПИРТАХ

Н. А. Измайлов и В. В. Александров

В предыдущих статьях [1, 2] был рассмотрен вопрос о влиянии раство-ителя на термодинамические свойства солей. На основании исследования . д. с. цепей без переноса типа Me(Hg) | MeГ(раств) | AgГ · Ag в воде и пиртах было установлено, что изменения нормальных потенциалов этой епи, а также величины $\lg \gamma_0$, характеризующие изменения средней сво-одной энергии ионов при переходе от бесконечно разбавленного невод-ого раствора к такому же раствору в воде, является линейной функцией т обратной величины диэлектрической постоянной неводного раствори-эля.

Настоящая работа посвящена изучению влияния химической природы диэлектрических свойств растворителя на термодинамические свойства ильных кислот. Такая работа представляет интерес в связи с тем, что ля оценки влияния растворителя на силу слабых кислот, для разработки етодов сопоставления кислотности растворов в различных раство-ителях и их коррозионного действия, для расчетов ионных равновесий необхо-имо систематическое изучение влияния растворителя на состояние ионов ислот и в первую очередь иона водорода. Протон занимает особое поло-кение в ряду других положительно заряженных ионов благодаря своим азмерам и большому поляризующему действию. Следует ожидать поэто-у, что и влияние растворителя на термодинамические свойства растворов ильных кислот будет иным по сравнению с растворами солей.

Обзор литературных данных показывает, что зависимость изменения энергии ионов ислот от диэлектрических свойств растворителя более сложна, чем для растворов солей. Наиболее изученной в этом отношении кислотой является хлористый водород. Э. д. с. епи $Pt(H_2)$ | HCl | AgCl · Ag были исследованы во многих неводных растворителях и их месях с водой. На основании этих данных были определены нормальные потенциалы епи, а также коэффициенты активности хлористого водорода.

Большинство работ было выполнено Харнедом с сотрудниками, и эти данные све-ены в монографии «Физическая химия растворов электролитов». Харнедом и Оуэном ыли исследованы э.д.с. указанной цепи в смесях диоксана с водой [3]. Измерения в ме-иловом и этиловом спиртах были выполнены Нонгебелем и Хартли [4], Вулчок и Хар-ли [5], в этиловом спирте Данером [6], в смесях метилового спирта с водой Харнедом Томасом [7] и Экерлофом [8], в смесях этилового спирта с водой Харнедом и Флей-ером [9], в смесях изопропанола с водой Харнедом [10], в смесях глицерина с водой укассом [11], в растворах сахарозы в воде Скетчердом [12], в ледяной уксусной ки-лоте Гестоном и Хелом [13], в смесях уксусной кислоты с водой Оуэном [14]. Наряду этим Древским [15] были исследованы э. д. с. цепи $Pt(H_2)$ | HCl | Hg_2Cl_2 · Hg в метило-ом, этиловом и пропиловом спиртах и в муравьиной и уксусной кислотах. Э. д. с. епи $Pt(H_2)$ | H_2SO_4 | Hg_2SO_4 · Hg в этиловом спирте была исследована Шкулом, Гатчинсо-ом и Чиндалом [16], в уксусной кислоте Гатчинсоном и Чиндалом [17] и Ла-Мером и йпельбергом [18]. Цепь $Pt(H_2)$ | HBr | AgBr · Ag была исследована в воде Оуэном и Фе-ингом [19] и Кестоном [20] и в метиловом спирте Кенингом и Кембелом [21]. Коэф-фициенты активности HCl в смесях ацетона с водой были определены Н. А. Измай овым и И. Ф. Забара [22].

Анализ этих литературных данных привел одного из нас [23] к заключению, что азность нормальных потенциалов указанных цепей в неводном растворителе и воде, редставляющая собой количественную меру различия в энергетических состояниях онов в бесконечно разбавленных растворах, не является линейной функцией диэлек рических свойств неводного растворителя, как это имеет место в растворах солей. От-

личия в поведении растворов кислот и солей были объяснены на основании предположе ния о том, что изменение энергетического состояния ионов кислот в растворах, а зна чит и изменение нормального потенциала является функцией не только изменения ди электрической постоянной среды, но и основности растворителя. Количественной харак теристикой различий в основности неводного растворителя и воды может служить кон станта равновесия реакции (обмена протона)

$$MH^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + M; \quad K_r = \frac{a_{H_3O^+} a_M}{a_{MH^+} a_{H_2O}},$$

где M — неводный растворитель, а a активности соответствующих ионов и молекул

Предпринимая настоящее исследование, мы выбрали в качестве объекта хлористы водород в связи с тем, что для него имеется больше всего литературных данных, чт дает возможность при меньших затратах сил получить материал, пригодный для обоб щений, а также в связи с тем, что хлористый водород в большинстве исследованны растворителей ведет себя как сильная кислота. Это последнее обстоятельство особенн важно, так как лишь в этом случае измеряемые термодинамические свойства являютс функцией энергетического состояния ионов.

Были исследованы э. д. с. цепи $Pt(H_2) | HCl | AgCl \cdot Ag$ в *изо*-пропиловом *н*-бутиловом, *изо*-бутиловом, *изо*-амиловом и бензиловом спиртах в широ ком диапазоне концентраций хлористого водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения э. д. с. цепи $Pt(H_2) | HCl | AgCl \cdot Ag$ производились компенсационны методом при помощи потенциометра РАПС. В качестве нуль-инструмента служил к тодный гальванометр, собранный на обычном триоде, работающем в специальном р жиме [24]. Ячейка для измерения э. д. с. представляла собой сообщающийся сосу в который вставлялись два хлорсеребряных и один водородный электрод.

Хлорсеребряные электроды готовились термическим способом [2]. Для работ отбирались электроды, разность потенциалов которых в водном растворе HCl не пр вышала 0,15 mV. С целью проверки аппаратуры и электродов были произведены изм рения э. д. с. цепи в водных растворах хлористого водорода. Полученное значение но мального потенциала цепи в воде $E_0 = 0{,}2230$ V и значения коэффициентов активност HCl в пределах ошибок эксперимента хорошо совпадали с литературными данными [3 Все измерения производились при 25 ± 0,05° С. Водород получался электролит чески, пропускался через щелочной раствор пирогаллола и сушился над концентрир ванной серной кислотой и пятиокисью фосфора.

Предварительная обработка растворителей производилась по уже описанной м тодике для бутилового спирта [2] с той лишь разницей, что осушка *изо*-пропилово и *изо*-бутилового спиртов производилась при помощи прокаленной окиси кальция, вместо серной кислоты использовалась фосфорная. Бензиловый спирт дважды переп нялся под вакуумом (3—5 *мм* рт. ст.).

Хлористый водород получался из химически чистого хлористого натрия и безво ной серной кислоты, пропускался дополнительно через две промывалки с безводн серной кислотой. Растворы хлористого водорода в исследуемых растворителях готов лись насыщением их газообразным HCl. Концентрация растворов определялась поте циометрическим титрованием с хингидронным электродом. Растворы с малым содерж нием HCl готовились последовательным разбавлением в предварительно прокалибр ванной посуде.

Растворы хлористого водорода во всех спиртах за исключением бензилового ок зались устойчивыми во времени. Их концентрации не менялись на протяжении нескол ких месяцев. В связи с тем, что концентрация раствора HCl в бензиловом спирте изм нялась во времени, измерения в этом случае производились со свежеприготовленны растворами. Перед измерением в неводных растворах электроды промывались нево ным растворителем и вымачивались 1—2 дня в соответствующем растворе.

Особенностью измерений э. д. с. в спиртах по сравнению с измерениями в во было то, что равновесное значение э. д. с. достигалось значительно медленнее, чем в во особенно в разбавленных растворах.

Для определения констант обмена протона между водой и спиртами были исслед ваны спектры поглощения метилового желтого в спирто-водных растворах HCl с разли ными малыми добавками воды в интервале длин волн от 400 до 600 mμ. Измерен производились на монохроматоре УМ-2.

Результаты экспериментов. В табл. 1 представлен значения э. д. с. исследуемой нами цепи в различных спиртах при разли ных концентрациях хлористого водорода. Эти данные представляют собо

Таблица 1

Изо-пропиловый спирт			*н*-бутиловый спирт			*Изо*-бутиловый спирт		
m	*E*	γ^*	*m*	*E*	γ^*	*m*	*E*	γ^*
0,00023	0,3357	0,843	0,0061	0,1670	0,488	0,0026	0,1982	0,621
0,00069	0,2772	0,755	0,0113	0,1490	0,342	0,0109	0,1480	0,384
0,00207	0,2281	0,625	0,0320	0,1195	0,234	0,0128	0,1430	0,356
0,00621	0,1918	0,472	0,0612	0,1018	0,173	0,0516	0,1048	0,187
0,0186	0,1534	0,325	0,0770	0,0933	0,161	0,1090	0,0862	0,104
0,0573	0,1191	0,200	0,118	0,0982	0,096	0,256	0,0620	0,086
0,2679	0,0640	0,100	0,186	0,0646	0,117	0,450	0,0456	0,068
0,7919	0,0394	0,071	1,351	0,0002	0,057	0,901	0,0236	0,052
0,625	0,0113	0,056	3,485	—0,0472	0,055	3,886	—0,0477	0,048
			7,009	—0,0873	0,060	6,510	—0,0851	0,059

Изо-амиловый спирт			Бензиловый спирт		
m	*E*	γ^*	*m*	*E*	γ^*
0,00167	0,2370	0,455	0,0019	0,2000	0,455
0,00329	0,2122	0,360	0,0056	0,1587	0,338
0,00667	0,1806	0,281	0,0113	0,1391	0,248
0,0115	0,1710	0,230	0,0238	0,1083	0,207
0,0267	0,1418	0,175	0,0379	0,0965	0,169
0,0402	0,1310	0,143	0,0476	0,0915	0,149
0,0703	0,1084	0,118	0,0735	0,0880	0,103
0,1073	0,0993	0,096	0,0952	0,0740	0,103
0,6019	0,0417	0,054	0,1470	0,0724	0,070
1,698	0,0020	0,042	0,1905	0,0638	0,064

средние значения четырех измерений, расхождения между которыми не превышали 1—1,5 mV. По значениям э. д. с. были определены нормальные потенциалы цепи путем экстраполяции величин $E_0' = E + 0{,}11831 \lg m$ и $E_0'' = E_0 + 0{,}1183 \lg m - 0{,}1183\, A\sqrt{m}$ на нулевую концентрацию. Такой прием оправдывается тем, что величина э. д. с. исследумой цепи в разбавленных растворах может быть представлена уравнениями:

$$E = E_0 - 0{,}1183 \lg m\gamma_{\pm} = E_0 - 0{,}1183 \lg m + 0{,}1183\, A\sqrt{m} \qquad (1)$$

или

$$E = E_0 - 0{,}1183 \lg m + 0{,}1183\, A\sqrt{m} - 0{,}1183\, Bm. \qquad (2)$$

На рис. 1 приведена экстраполяция вышеуказанных величин.

Расчет констант обмена протона K_r производился по уравнению, предложенному Кольтгофом и Гассом [25]

$$r = \frac{c_{\mathrm{Jn^-}}}{c_{\mathrm{HJn}}} = \frac{K_{\mathrm{Jn}}\,(Kc_{\mathrm{H_2O}} + c_{\mathrm{M}}^0)}{c_{\mathrm{M}}\, c_{\mathrm{об}}}, \qquad (3)$$

где K_{Jn} — константа диссоциации индикатора, $c_{\mathrm{H_2O}}$ — концентрация воды, K — величина, связанная с константой обмена соотношением $K = c_{\mathrm{M}}/K_r$.

На рис. 2 представлена зависимость соотношения концентраций форм индикатора от концентрации добавленной воды. Как видно из рисунка, линейная зависимость величины r от $c_{\mathrm{H_2O}}$ (уравнение (3)) выполняется достаточно хорошо.

Из этих данных были рассчитаны константы обмена протона K_r, приведенные в табл. 2.

По полученным значениям нормальных потенциалов цепи E_0 в воде и неводных растворителях были рассчитаны величины

$$\lg \gamma_0 = \frac{\left(E_0^{H_2O} - E_0^{M}\right) zF}{2{,}3 \cdot 2 \cdot KT},$$

характеризующие среднее изменение энергии ионов водорода и хлора при переносе их от неводного раствора с активностью, равной единице, к такому же раствору в воде. Данные о нормальных потенциалах и величинах $\lg \gamma_0$ приведены в табл. 2. По уравнению

$$\lg \gamma^* = \frac{E_0 - (E + 0{,}1183 \lg m)}{0{,}1183}$$

были рассчитаны обычные коэффициенты активности хлористого водорода. Закономерности их изменения будут рассмотрены отдельно.

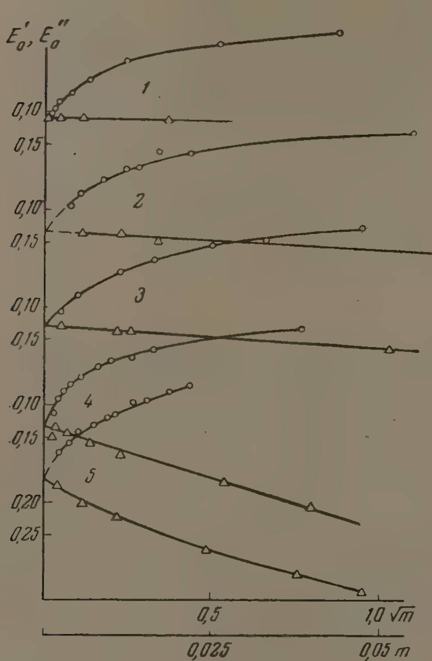


Рис. 1

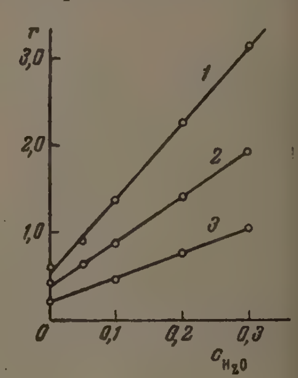


Рис. 2

Рис. 1. Экстраполяционное определение нормальных потенциалов цепи Pt (H_2) | HCl | AgCl·Ag в спиртовых растворах: *1* — *изо*-пропиловый; *2* — *н*-бутиловый; *3* — *изо*-бутиловый; *4* — *изо*-амиловый; *5* — бензиловый: кружки — E_0'; треугольники — E_0''

Рис. 2. Зависимость соотношения форм метилового желтого от концентрации добавленной воды к раствору HCl в *изо*-бутиловом спирте: *1* — $c_{HCl} = 2 \cdot 10^{-3}$; *2* — $c_{HCl} = 3 \cdot 10^{-3}$; *3* — $c_{HCl} = 5 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2

Растворитель	D*	E_0	$\lg \gamma_0$	K средн.	$\lg K_r$	$\lg \gamma_0^{осн}$	$\lg \gamma_0^{эл}$
Вода	78,54	0,2230	0				
Метиловый спирт	31,5	—0,0101*	1,97	0,23*	2,03	1,24	0,73
Этиловый спирт	24,3	—0,0740*	2,52	0,058*	2,30	1,54	0,98
Изо-пропиловый спирт	17,99	—0,109	2,81	0,120	2,03	1,38	1,43
н-Бутиловый спирт	17,4	—0,132	3,00	0,033*	2,16	1,66	1,34
Изо-бутиловый спирт	17,32	—0,134	3,02	0,0642	1,85	1,52	1,50
Изо-амиловый спирт	15,06	—0,134	3,02	0,105	2,08	1,43	1,59
Бензиловый спирт	10,6	—0,163	3,24	0,645	1,17	0,85	2,39

* Литературные данные.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Различия в энергетических состояниях ионов хлористого водорода бесконечно разбавленных растворах в воде и спиртах составляют перчный эффект среды.

Полученные нами данные о нормальных потенциалах водородно-хлорэебряной цепи позволяют совершенно однозначно оценивать различие химических энергиях сольватации ионов хлористого водорода в бескочно разбавленных растворах в воде и в неводных растворителях. Объяяется это тем, что полученные нами данные не осложнены диффузионми или фазовыми потенциалами границах раствор — вакуум. счет указанных величин осноз на том, что нормальный потенал цепи является величиной, опорциональной работе химической реакции, протекающей в льванической цепи:

$$AgCl + {}^1/_2 H_2 \rightleftarrows Ag + HCl \qquad (I)$$

стандартных условиях: при гивности участников реакции, вной единице, и парциальном злении водорода, равном 1 *атм*. зность величин нормальных генциалов в воде и в спиртах, ноженная на zF, представляет бой различие в работах образания эквивалента HCl в соотствующих растворителях. Это ановится совершенно очевидм, если учесть, что участники акции (I) AgCl и Ag являются рдыми веществами и их энергическое состояние не зависит растворителя, а парциальное зление водорода поддерживает- равным 1 *атм*. Таким образом, чальные состояния системы не висят от растворителя, а конече — различаются лишь тем, в первом случае хлористый дород образуется в спиртовом растворе, а во втором — в водном.

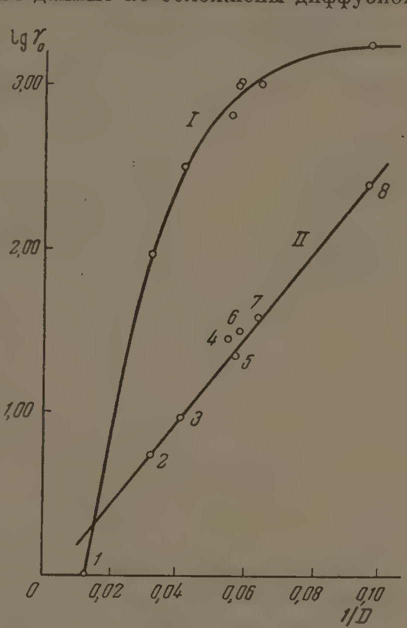


Рис. 3. Зависимость I — $\lg \gamma_0$ и II — $\lg \gamma_0^{эл}$ HCl от $1/D$: *1* — в воде; *2* — в метиловом спирте; *3* — в этиловом спирте; *4* — в *изо*-пропиловом спирте; *5* — в бутиловом спирте; *6* — в *изо*-бутиловом спирте; *7* — в *изо*-амиловом спирте; *8* — в бензиловом спирте

Так как величины нормальных потенциалов отнесены нами к бескогному разбавлению как к стандарту, где хлористый водород можно итать полностью диссоциированным на ионы, искомая нами величина $(E_0^{H_2O} - E_0^{M})$ представляет собою разность сумм химических работ льватации и гидратации ионов водорода и хлора в бесконечно разбавленх растворах, а используемая нами в дальнейшем величина $\lg \gamma_0$ ляется величиной, пропорциональной средней разности энергии сольвации и гидратации.

К таким же точно выводам относительно величины разности нормальх потенциалов и $\lg \gamma_0$ можно прийти на основании представлений о прице э. д. с. гальванического элемента, развитых в работах А. Н. Фрумна с сотрудниками [26] и позднее В. А. Плесковым [27].

Рассмотрение полученных в нашей работе данных для растворов хлостого водорода в различных спиртах, приведенных в табл. 2 и на рис. 3, казывает, что разность нормальных потенциалов исследуемой цепи и

величина $\lg \gamma_0$ не являются линейной функцией от обратной величин диэлектрической постоянной. Таким образом, в растворах кислот изме нение энергетического состояния ионов при переходе от одного раствори теля к другому не может быть описано одним лишь изменением диэлектри ческих свойств среды.

Н. А. Измайлов [28] на основании анализа литературных данных при шел к заключению, что изменение энергии ионов в растворах кислот за висит также и от различия в основностях неводного растворителя и вод и может быть выражено количественно через величины констант обмен протона между водой и неводным растворителем. На этом основании и было предложено уравнение

$$\lg \gamma_0 = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \lg \frac{\overset{*}{a}_{H_2O}}{\overset{*}{a}_{M}} + \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4,6\, KrT} (1/D_M - 1/D_{H_2O}) + \frac{1}{2} \frac{\Delta\Sigma A_{сол}}{2,3KT}, \quad (4)$$

где K_r — константа обмена протона между неводным растворителем водой, $a^*_{H_2O}$ и a^*_M — активности воды и неводного растворителя, отнесен ные соответственно к бесконечно разбавленному раствору воды в рас творителе М, и к чистому растворителю М, как к стандарту; $\Delta\Sigma A_{сол}$ — изменение энергии взаимодействия ионов с диполями растворителя.

Уравнение (4) может быть представлено в виде

$$\lg \gamma_0 = \lg \gamma_0^{осн} + \lg \gamma_0^{эл}, \quad (5)$$

где

$$\lg \gamma_0^{осн} = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \lg \frac{\overset{*}{a}_{H_2O}}{\overset{*}{a}_{M}} \quad (6)$$

и

$$\lg \gamma_0^{эл} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4,6\, KrT} (1/D_M - 1/D_{H_2O}) + \frac{1}{2} \frac{\Delta\Sigma A_{сол}}{2,3KT}. \quad (7)$$

По значениям констант обмена, полученным нами из оптических данны (табл. 2), по уравнению (6) мы рассчитали величины $\lg \gamma_0^{осн}$ для иссле дованных спиртов и, вычитая их из величины $\lg \gamma_0$, нашли $\lg \gamma_0^{эл}$. Эти дан ные приведены также в табл. 2 и на рис. 3.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что величина $\lg \gamma_0^{эл}$ дл растворителей одной химической природы — спиртов является линейно функцией от обратной величины диэлектрической постоянной. Из рас смотрения уравнения (7) следует, что величина $\lg \gamma_0^{эл}$ будет линейно функцией $1/D$ лишь в том случае, если изменение энергии взаимодейс вия дипольных молекул растворителя с ионами будет равно нулю ил постоянной величиной [29].

Проведенные нами исследования показывают, что изменение величин $\lg \gamma_0^{эл}$ при переходе от одного спирта к другому определяется тольк первым членом выражения (7) и величина $\Delta\Sigma A_{сол}$ в этом случае равн нулю. Такой результат может быть объяснен тем, что молекулы спирто имеют очень близкие по величине дипольные моменты. При переходе ж от спиртов к воде, имеющей дипольный момент, отличный от спирто член $\Delta\Sigma A_{сол}$ не равен нулю. Об этом свидетельствует тот факт, чт прямая на рис. 3 не проходит через нулевую точку воды.

Таким образом среднее изменение энергии ионов кислоты при перенос их из бесконечно разбавленного неводного раствора в такой же раство в воде складывается из энергии обмена протона между молекулой невод ного растворителя и воды, изменения энергии электрического поля создаваемого ионами в средах с различными диэлектрическими постоя ными, и изменения энергии непосредственного взаимодействия ионо с молекулами дипольного растворителя. Эта последняя величина може быть связана в первую очередь с различием в дипольных моментах моле кул неводного растворителя и воды.

ВЫВОДЫ

1. Измерены э. д. с. цепи $Pt(H_2)|HCl|AgCl \cdot Ag$ в *н*-бутиловом, ›-пропиловом, *изо*-бутиловом, *изо*-амиловом и бензиловом спиртах в ;роком диапазоне концентраций хлористого водорода.

2. На основании полученных экспериментальных данных определены рмальные потенциалы указанной цепи во всех исследованных растворителях, рассчитаны нулевые и обычные коэффициенты активности хлостого водорода.

3. Исследованы спектры поглощения метилового желтого в тех же иртах при малых добавках воды и по этим данным рассчитаны константы иена протона между исследуемыми спиртами и водой.

4. Показано, что энергия ионов кислот в бесконечно разбавленных створах зависит не только от диэлектрической постоянной, но и основсти растворителя и подтверждена линейная зависимость величины $\gamma_0^{эл}$ от $1/D$.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила
2.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова, Журн. физ. химии, 29, 1422, 1955.
Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова, Журн. физ. химии, 29, 1614, 1955.
Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, 1952.
G. Nonhebel a. H. Hartley, Phil. Mag., (6), 50, 729, 1923.
I. W. Woolcock a. H. Hartley, Phil. Mag., (7), 50, 1133, 1923.
D. Danner, Journ. Amer. Chem. Soc., 44, 2832, 1922.
H. Harned a. H. C. Tomas, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 861, 1936.
G. Akerlöf, Journ. Amer. Chem., 52, 2353, 1930.
H. Harned a. M. H. Fleyscher, Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 82, 1925.
H. S. Harned a. D. S. Allen, Journ. Phys., Chem., 58, 191, 1954.
. W. W. Lucasse, Journ. Amer. Chem., Soc., 48, 626, 1926.
. G. Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc., 49, 214, 1927.
O. Heston a. N. F. Hell, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 1462, 1934.
. B. Owen, Journ. Amer. Soc., 54, 1758, 1932.
. K. Drewski, Roezniki Chem., 14, 884, 1934.
A. W. Scholl, A. W. Hatchinson a. G. C. Chandell, Journ. Amer. Soc., 57, 2542, 1935.
. A. W. Hatchinson a. G. C. Chandell, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 28, 1931.
. V. La-Mer a. W. P. Eichelberger, Jour. Amer. Chem. Soc., 54, 2763, 1932.
. B. Owen a. L. Foering, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 1575, 1936.
. A. S. Keston, Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 1671, 1935.
. E. W. Kening a. A. N. Cambel, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 517, 1942.
. Н. А. Измайлов и И. Ф. Забара, Журн. физ. химии, 20, 165, 1945.
. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 23, 647, 1949.
. Н. А. Измайлов и В. В. Александров, Труды Ин-та химии Харьковского гос. ун-та, 9, 207, 1953.
. L. S. Guss a. I. M. Kolthoff, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 1494, 1940.
. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и В. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
. В. А. Плесков, Усп. химии, 46, 254, 1947.
. Н. А. Измайлов, Труды хим. ф-та Ин-та химии Харьковского гос. ун-та, 14, 5, 1956,
. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 30, 468, 1956.

THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ELECTROLYTES IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS

IV. A STUDY OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF HYDROGEN CHLORIDE IN ALCOHOLS

N. A. Izmailov **and** ***V. V. Alexandrov*** *(Kharkov)*

Summary

The electromotive forces of the cell $Pt(H_2) | HCl | AgCl \cdot Ag$ in *n*-butyl, isopropy isobutyl, isoamyl and benzyl alcohols have been measured over a wide range of hydroge chloride concentrations.

From the experimental data the normal potentials of the cell have been determin for all the solvents investigated and the zero and ordinary activity coefficients of hydrog chloride have been calculated.

The absorption spectra of methyl yellow have been investigated in the above solven in the presence of small additions of water and from these data the constants for t exchange of a proton between the alcohols and water have been computed.

It has been shown that the energy of the ions of the acids in infinitely dilute s lutions depends not only upon the dielectric constant but also upon the basicity of t solvent, and the linear dependence of $\lg \gamma_0^{el}$ upon $1/D$ has been verified.

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА МЕТАЛЛАХ, РАСТВОРЯЮЩИХСЯ В КИСЛОТАХ

В. И. Кравцов

При исследовании кинетики растворения металлов в кислотах весьма плодотворным явилось представление о сопряженных электродных процессах, совместно протекающих на поверхности растворяющихся металлов [1—5]. При поляризации металлов, растворяющихся в кислотах, внешний электрический ток в стационарных условиях проходит за счет разности в величинах скоростей катодных и анодных процессов [4]. Если принять направление катода поляризующего тока за положительное, то при стационарном режиме для плотности внешнего поляризующего тока i в случае, когда в электродных процессах, протекающих на поверхности металла, принимают участие только ионы рассматриваемого металла и водорода, будем иметь

$$i = i_{H_1} + i_{Me_1} - i_{H_2} - i_{Me_2}, \qquad (1)$$

где индексами 1 обозначены величины скоростей катодных процессов разряда ионов водорода i_{H_1} и ионов металла i_{Me_1}, а индексами 2 обозначены соответствующие им величины скоростей анодных процессов.

Согласно теории замедленного разряда [6], уравнение (1) можно написать в следующем виде:

$$i = k_1 [H^+]\, e^{-\alpha F\varphi_\infty/RT} + k_1' [Me^{+z}]\, e^{-\alpha_1 zF\varphi_\infty/RT} - k_2 e^{\beta F\varphi_\infty/RT} - k_2' e^{\beta_1 zF\varphi_\infty/RT}, \qquad (2)$$

где k_1, k_1', k_2, k_2' — константы скоростей соответствующих электродных процессов; $\alpha, \alpha_1, \beta, \beta_1$ — дробные коэффициенты, значения которых могут изменяться от 0 до 1; $[H^+]$, $[Me^{+z}]$ — концентрации ионов водорода и металла в растворе; z — валентность ионов металла в растворе; φ_∞ — потенциал, окончательно устанавливающийся на электроде после включения плотности тока i; остальные величины имеют общепринятое значение. В уравнении (2), как и в дальнейшем, ψ_1— потенциал, т. е. потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла [7], принят равным постоянной величине.

При отсутствии заметного влияния процесса диффузии закономерности, наблюдаемые при поляризации металлов, растворяющихся в кислотах, будут определяться закономерностями протекания электродных процессов, выражения для скоростей которых приведены в правой части уравнения (2). Ввиду сложности уравнения (2) мы ограничимся в настоящей работе рассмотрением закономерностей, наблюдаемых в случае группы металлов, при поляризации которых в достаточно широком интервале потенциалов можно пренебречь скоростями анодного процесса ионизации водорода и катодного процесса разряда ионов металла. Последнее условие реализуется, например, при поляризации металлов, саморастворение которых идет при потенциалах, существенно удаленных от соответствующих равновесных потенциалов водорода и металла. В соответствии со сказанным для указанной группы металлов уравнение (2)

значительно упрощается и принимает следующий вид:

$$i = k_1 [H^+] e^{-\alpha F \varphi_\infty / RT} - k_2' e^{\beta_1 z F \varphi_\infty / RT}. \quad (3)$$

При $i = 0$, т. е. при стационарном режиме саморастворения, имеем:

$$k_1 [H^+] e^{-\alpha F \varphi_0' / RT} = k_2' e^{\beta_1 z F \varphi_0' / RT} = i_0', \quad (4)$$

где i_0' — скорость саморастворения металла при стационарном потенциале саморастворяющегося металла φ_0'.

Из уравнений (3) и (4) следует:

$$i = i_0' \left(e^{-\alpha F \Delta\varphi_\infty / RT} - e^{\beta_1 z F \Delta\varphi_\infty / RT} \right). \quad (5)$$

В уравнении (5) $\Delta\varphi_\infty = \varphi_\infty - \varphi_0'$; при катодной поляризации $\Delta\varphi_\infty < 0$, при анодной — $\Delta\varphi_\infty > 0$.

Экспериментальная проверка уравнения (3), проводившаяся методом съемки обычных $i - \varphi$ поляризационных кривых на никеле [8—10], железе [11] и кобальте [12] в растворах кислот, показала справедливость выводов, следующих из электрохимической теории растворения металлов в кислотах [4, 13]. Однако ряд вопросов, связанных с закономерностями протекания электродных процессов на металлах с низким перенапряжением водорода, остается все еще неясным [14—17]. Для выяснения подобного рода вопросов весьма целесообразно было бы наряду со съемкой $i - \varphi$ кривых использовать другие методы исследования кинетики электродных процессов [18], в частности метод измерения сопротивления электрода в переменном токе (метод токов переменной частоты) и осциллографические методы исследования.

Впервые метод токов переменной частоты был применен в работах П. И. Долина, Б. В. Эршлера и А. Н. Фрумкина [19—20]. В работах Рэнделла [21, 22], Б. В. Эршлера [23—25], Геришера [26—29] и их сотрудников было показано, что этот метод позволяет разделить концентрационную и электрохимическую составляющие поляризационного сопротивления электрода. Последнее обстоятельство позволило определить величины токов обмена на амальгамах цинка и кадмия, а также на ртутном электроде. Однако здесь следует отметить,что метод токов переменной частоты используется для исследования кинетики совместно протекающих катодных и анодных процессов. Для изучения закономерностей отдельных электродных процессов, протекающих при значительных поляризациях электродов, целесообразно использовать осциллографические методы исследования.

Следует различать «гальваностатический» метод исследования, основывающийся на осциллографической записи потенциала электрода после включения (выключения) поляризующего тока заданной плотности, и «потенциостатический» метод исследования, основывающийся на записи изменения плотности поляризующего тока после наложения на электрод при помощи потенциостатического устройства постоянного потенциала [30].

Гальваностатический вариант осциллографического метода был развит и применен В. А. Ройтером, В. А. Юза, Е. С. Полуян и Л. Д. Копыл [31—33] для определения плотностей токов обмена на металлических электродах в растворах их собственных солей. Применение гальваностатического метода наталкивается на значительные трудности при наличии существенных концентрационных изменений у поверхности электрода. В этом случае целесообразно применять потенциостатический метод исследования, развитый в последнее время Геришером и Фильштихом [30, 34].

Поскольку при поляризации в растворах кислот металлов, растворяющихся при стационарных потенциалах, значительно удаленных от соответствующих равновесных потенциалов водорода и металла, концентрационная поляризация обычно не имеет существенного значения, то при исследовании указанной группы металлов целесообразно применять гальваностатический метод, являющийся методически более простым по сравнению с потенциостатическим методом. В то же время гальваностатический метод на основании величин емкости двойного слоя, определяемых из кривых $\varphi - t$, позволяет судить о величине истинной поверхности электродов [31—33, 35], что в рассматриваемом случае особенно существенно. Действительно, величина истинной поверхности металлов может изменяться как при их поляризации внешним током, так и при саморастворении, например во времени, при переходе от одной концентрации раствора к другой и т. д.

Перейдем теперь к рассмотрению закономерностей, определяющих характер изменения во времени потенциала металла после включения (выключения) постоянного поляризующего тока*.

ВЫВОД УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ОСЦИЛЛОГРАММ ВКЛЮЧЕНИЯ И ВЫКЛЮЧЕНИЯ ТОКА

Включенный на стационарно растворяющийся в кислоте металл поляризующий ток будет расходоваться в первое время как на зарядку двойного электрического слоя, так и на электродные процессы, скорость которых будет изменяться в соответствии с изменением потенциала электрода. Если обозначить часть тока, расходуемую на зарядку двойного электрического слоя, через i_c, часть тока, расходуемую на электродные процессы, через $i_э$, то для плотности внешнего тока i в период установления нового стационарного режима будем иметь:

$$i = i_c + i_э, \tag{6}$$

где i_c и $i_э$ зависят от времени, а i — величина постоянная.

Предполагая, что закономерности протекания катодного и анодного процессов на растворяющемся металле в любой момент времени определяются замедленностью стадии разряда, плотность тока $i_э$ можно выразить через разность в величинах скоростей катодного и анодного процессов, возникающую в результате сдвига потенциала электрода от исходного стационарного значения φ'_0:

$$i_э = i'_0 (e^{-\Delta\varphi/b'} - e^{\Delta\varphi/b'_1}). \tag{7}$$

В уравнении (7) $b' = RT/\alpha F$, $b'_1 = RT/\beta_1 zF$, $\Delta\varphi = \varphi - \varphi'_0$, где φ — потенциал электрода в момент времени t.

В концентрированных растворах двойной электрический слой на границе раздела металл — раствор в первом приближении можно рассматривать как плоский конденсатор, 1 *см*² видимой поверхности которого отвечает емкость C. Если подобный конденсатор заряжать плотностью тока i_c, то за время dt разность потенциалов между его обкладками изменится на величину $d\Delta\varphi$, причем между указанными величинами будет следующая зависимость:

$$i_c\, dt = - C d\, \Delta\varphi. \tag{8}$$

Знак минус в правой части уравнения (8) стоит в соответствии с ранее принятым условием — считать направление катодно поляризующего тока за положительное, а направление анодно поляризующего тока за отрицательное.

Подставив значения $i_э$ и i_c из уравнений (7) и (8) в уравнение (6), получим дифференциальное уравнение, описывающее процесс заряжения электрода при включении тока i:

$$i - i'_0 (e^{-\Delta\varphi/b'} - e^{\Delta\varphi/b'_1}) = - C \frac{d\Delta\varphi}{dt}. \tag{9}$$

В первый момент после включения тока $\Delta\varphi = 0$, в соответствии с чем, согласно уравнению (9), все подводимое извне электричество будет тратиться вначале только на заряжение двойного электрического слоя. Другими словами, при $t = 0$

$$\Delta\varphi = 0 \text{ и } \left(\frac{d\Delta\varphi}{dt}\right)_{t=0} = - \frac{i}{C}. \tag{10}$$

---

* В дальнейшем рассматриваемый в настоящей работе гальваностатический вариант осциллографического метода мы для простоты будем называть просто осциллографическим методом.

По мере сдвига потенциала электрода от исходного стационарного зна-чения, т. е. по мере возрастания величины $|\Delta\varphi|$, все большая часть внеш-него поляризующего тока будет расходоваться на электродные процессы и все меньшая часть его будет идти на заряжение обкладок двойного слоя. Наконец, наступит момент, когда разность в величинах скоросте прямого и обратного процессов на электроде станет численно равно плотности внешнего поляризующего тока i, заряжение двойного сло прекратится, и на электроде установится стационарный, не изменяющийс во времени потенциал φ_∞, величина которого определяется плотносты тока i согласно уравнению (5).

Для момента времени $t = \infty$ будем иметь:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_\infty \text{ и } \left(\frac{d\Delta\varphi}{dt}\right)_{t=\infty} = 0. \quad (11$$

В соответствии со сказанным при $t = \infty$ дифференциальное уравне-ние (9) переходит в обычное уравнение:

$$i = i_0'(e^{-\Delta\varphi_\infty/b'} - e^{\Delta\varphi_\infty/b_1'}). \quad (5а$$

Частным случаем уравнения (9) является уравнение, описывающе спад потенциала электрода после выключения внешнего поляризующег тока. Действительно, в этом случае $i = 0$, в связи с чем получаем:

$$i_0'(e^{-\Delta\varphi/b'} - e^{\Delta\varphi/b_1'}) = C\frac{d\Delta\varphi}{dt}. \quad (12$$

Граничными условиями уравнения (12) будут следующие:

при $t = 0$:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_\infty \text{ и } \left(\frac{d\Delta\varphi}{dt}\right)_{t=0} = \frac{i}{C}; \quad (13$$

при $t = \infty$:

$$\Delta\varphi = 0 \text{ и } \left(\frac{d\Delta\varphi}{dt}\right)_{t=\infty} = 0. \quad (14$$

Из выражений (10) и (13) следует, что емкость двойного слоя на рас-творяющемся электроде может быть определена из начального угла накло-на как осциллограмм включения, так и осциллограмм выключения по-стоянного тока.

Интегрирование дифференциальных уравнений (9) и (12) дало бы выра-жения, описывающие изменение потенциала электрода во времени пр включении и, соответственно, выключении внешнего постоянного тока Поскольку уравнения (9) и (12) в общем виде проинтегрировать нельзя мы ограничимся в настоящей работе рассмотрением двух крайних слу-чаев: небольших поляризаций, когда в уравнениях (9) и (12) после разло-жения в ряд экспоненциальных функций можно пренебречь высшим членами разложения, и больших поляризаций, когда в уравнениях (9 и (12) можно пренебречь величиной одного из экспоненциальных члено

В к л ю ч е н и е н е б о л ь ш и х п о л я р и з а ц и й. После подста-новки в уравнение (9) значения i из уравнения (5а) и разложения в ря экспоненциальных функций получаем:

$$\left(1 - \frac{\Delta\varphi_\infty}{b'} + \frac{\Delta\varphi_\infty^2}{2b'^2} - \cdots - 1 - \frac{\Delta\varphi_\infty}{b_1'} - \frac{\Delta\varphi_\infty^2}{2b_1'^2} - \cdots\right) -$$

$$- \left(1 - \frac{\Delta\varphi}{b'} + \frac{\Delta\varphi^2}{2b'^2} - \cdots - 1 - \frac{\Delta\varphi}{b_1'} - \frac{\Delta\varphi^2}{2b_1'^2} - \cdots\right) = -\frac{C}{i_0'}\frac{d\Delta\varphi}{dt}. \quad (15$$

Анализ уравнения (15) показывает, что для поляризаций с $|\Delta\varphi_\infty| \leqslant 10$ m в указанном уравнении с достаточной степенью точности можно прене

речь членами разложения второго и высших порядков по сравнению величинами членов первого порядка, а для поляризаций с $|\Delta\varphi_\infty| \leqslant 20$ mV — ленами третьего и высших порядков.

Пренебрегая в дифференциальном уравнении (15) членами второго ысших порядков, проинтегрируем его в пределах от нуля до $\Delta\varphi$ и от уля до t:

$$\int_0^{\Delta\varphi} \frac{d\Delta\varphi}{\Delta\varphi - \Delta\varphi_\infty} = -\left(\frac{1}{b_1'} + \frac{1}{b'}\right)\int_0^t \frac{i_0'}{C}\,dt. \tag{16}$$

Так как величину емкости двойного электрического слоя в пределах) mV можно считать практически постоянной, то из уравнения (16) олучаем:

$$\lg\left(1 - \frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty}\right) = kt, \tag{17}$$

де

$$k = -\left(\frac{1}{b_1} + \frac{1}{b}\right)\frac{i_0'}{C} = \frac{i}{2{,}3C\Delta\varphi_\infty}, \tag{18}$$

ричем

$$b_1 = 2{,}3b_1'; \quad b = 2{,}3\,b'. \tag{19}$$

В справедливости уравнения (18) нетрудно убедиться, если разложить ряд экспоненциальные члены в уравнении (5а) и пренебречь членами торого и высших порядков. Уравнение (17) описывает изменение со вреенем потенциала предварительно саморастворявшегося металла после ключения небольшой поляризующей плотности тока i, для которой редельное отклонение потенциала электрода от исходного стационарного начения не превышает 10 mV. Из уравнений (17) и (18) видно, что констан- k не зависит от плотности тока i и может быть определена из экспеиментально установленной зависимости $\Delta\varphi - t$.

Выключение небольших поляризаций. После разожения в ряд экспоненциальных членов, стоящих в левой части уравнеия (12), получаем:

$$\left(1 - \frac{\Delta\varphi}{b'} + \frac{\Delta\varphi^2}{2b'^2} - \dots - 1 - \frac{\Delta\varphi}{b_1'} - \frac{\Delta\varphi^2}{2b_1'^2} - \dots\right) = \frac{C}{i_0'}\frac{d\Delta\varphi}{dt}. \tag{20}$$

Пренебрегая в уравнении (20) членами второго и высших порядков ля поляризаций с $|\Delta\varphi_\infty| \leqslant 10$ mV, проинтегрируем его в пределах от $\Delta\varphi_\infty$ о $\Delta\varphi$ и от нуля до t:

$$\int_{\Delta\varphi_\infty}^{\Delta\varphi} \frac{d\Delta\varphi}{\Delta\varphi} = -\left(\frac{1}{b_1'} + \frac{1}{b'}\right)\int_0^t \frac{i_0'}{C}\,dt. \tag{21}$$

Из уравнения (21) в соответствии со сказанным ранее получаем:

$$\lg\frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty} = kt, \tag{22}$$

де константа k имеет то же значение, что и в уравнении (18). Уравнение 22) описывает изменение потенциала металла со временем в ходе установения стационарного режима его саморастворения после выключения оляризовавшего его постоянного тока i.

Из уравнений (17) и (22) следует, что осциллограммы включения и ыключения небольших поляризаций с $|\Delta\varphi_\infty| \leqslant 10$ mV, снятые на одном том же электроде, после пересчета их соответственно в координаты

$$\lg\left(1 - \frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty}\right) - t \qquad \text{и} \qquad \lg\frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty} - t,$$

...льную плотность тока i_2, мы будем обозначать осциллограммами $i_1 \to i_2$, кривые $\varphi - t$, соответствующие уменьшению плотности тока с i_2 до i_1, — осциллограммами $i_2 \to i_1$.

...ссмотрим закономерности установления на электроде потенциала при переходе от катодно поляризующей плотности тока i_1 и соответствующего ей потенциала $\varphi_{\infty 1}$ к катодно поляризующей плотности тока i_2 и соответствующему ей потенциалу $\varphi_{\infty 2}$. Для случая осциллограммы $i_1 \to i_2$ ...логии с уравнением (9), можно записать следующее уравнение*:

$$i_2 - i_1 e^{-\Delta\varphi / b'} = -C \frac{d\Delta\varphi}{dt}, \tag{28}$$

...$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{\infty 1}$.

...уравнении (28) член $i_1 e^{-\Delta\varphi / b'}$ учитывает утечку внешнего электрического тока на электродные процессы. Интегрируя уравнение (28) аналогично тому, как это было в случае уравнения (23), получим

$$\lg \frac{10^{\Delta\varphi / b} - 10^{\Delta\varphi_\infty / b}}{1 - 10^{\Delta\varphi_\infty / b}} = -10^{-\Delta\varphi_\infty / b} \frac{i_1}{bC} t. \tag{29}$$

...и переключении плотности тока с большего значения на меньшее ...дка обкладок двойного слоя будет идти за счет разницы в величинах скоростей электродных процессов. В соответствии с этим для случая осциллограмм $i_2 \to i_1$ получаем

$$10^{\Delta\varphi / b} = 10^{\Delta\varphi_\infty / b} + \frac{2{,}3 i_1}{bC} t. \tag{30}$$

...нения (29) и (30), описывающие изменение потенциала электрода при переключениях тока в области больших катодных поляризаций, аналогичны ранее рассмотренным уравнениям (24) и (26).

...ля случая переключения анодных плотностей тока уравнения, описывающие характер изменения потенциала электрода, имеют вид, совершенно аналогичный уравнениям (29) и (30), и отличаются от последних ... тем, что вместо константы b в них стоит константа b_1 анодного процесса, а перед $\Delta\varphi$ и $\Delta\varphi_\infty$ стоят противоположные знаки.

...равнения для осциллограмм, рассматривавшиеся в настоящей работе, были выведены в предположении, что емкость двойного слоя на ...изуемом металле не изменяется с изменением потенциала. Подобное ...положение вполне вероятно в случае небольших поляризаций с ... ≤ 10 mV, которым отвечают уравнения (17) и (22). Очевидно, что ...чае поляризаций, которым отвечают большие значения $\Delta\varphi_\infty$, необходимо учитывать возможное изменение емкости двойного слоя при изменении потенциала электрода.

...ражаем глубокую благодарность проф. Я. В. Дурдину за ценные ... и обсуждение настоящей работы.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены закономерности изменения потенциалов металлов, ...ляющихся в кислотах, при включении и выключении постоянного тока и для случаев небольших и больших поляризаций выведены ...ветствующие уравнения.

. Выведены уравнения для осциллограмм переключения тока.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
[illegible] VII.1956

* Здесь, как и в дальнейшем, предполагается, что в рассматриваемом интервале ... на электроде протекает лишь один электродный процесс, скорость которого определяется замедленностью стадии разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., A160, 116, 1932.
2. C. Wagner u. W. Traud, Zs. Elektrochem., 44, 391, 1938.
3. Я. В. Дурдин, Уч. зап. ЛГУ, 40, 3, 1939.
4. А. Н. Фрумкин, Труды 2-й конф. по коррозии металлов, т. 1, 1940.
5. А. И. Шултин, Журн. физ. химии, 15, 359, 370, 1941.
6. T. Erdey-Gruz u. M. Volmer, Zs. phys. Chem., 150, 203, 1930.
7. А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., A164, 121, 1933.
8. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина и А. Н. Фрумкин, Журн. фи[з.] химии, 13, 916, 1939.
9. А. Легран и С. Левина, Журн. физ. химии, 14, 211, 1940.
10. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, ДАН, 33, 446, 451, 194[1]
11. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 21, 201, 1947.
12. А. Муртазаев, Журн. физ. химии, 23, 1247, 1949.
13. Я. В. Дурдин, Журн. общ. химии, 17, 844, 1947.
14. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 26, 1688, 1952.
15. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 27, 1245, 1953.
16. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 28, 1336, 1954.
17. П. Д. Луковцев и С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 29, 1508, 195[5]
18. А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, Журн. физ. химии, 28, 115[?] 1954.
19. П. И. Долин и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 888, 1940.
20. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии 14, 907, 916, 1940.
21. J. E. B. Randles, Disc Farad. Soc., 1, 11, 1947.
22. J. E. B. Randles, a. K. W. Somerton, Trans. Farad. Soc., 48, 93[7] 951, 1952.
23. Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 683, 1948.
24. К. Н. Розенталь и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 1346, 194[8]
25. К. Н. Розенталь и Б. В. Эршлер, Труды Совещ. по электрохимии Изд-во АН СССР, 446, 1953.
26. H. Gerischer, Zs. phys. Chem., 198, 286, 1951.
27. H. Gerischer, Zs. phys. Chem., 201, 55, 1952.
28. H. Gerischer, Zs. phys. Chem., 202, 292, 302, 1953.
29. H. Gerischer, Zs. phys. Chem., N. F., 1, 278, 1954.
30. H. Gerischer u. W. Vielstich, Zs. Phys. Chem., N. F., 3, 16, 195[5]
31. В. А. Ройтер, В. А. Юза и Е. С. Полуян, Журн. физ. химии, 1[3] 605, 1939.
32. В. А. Ройтер, Е. С. Полуян, и В. А. Юза, Журн. физ. химии, 1[3] 805, 1939.
33. В. А. Юза и Л. Д. Копыл, Журн. физ. химии, 14, 1074, 1940.
34. W. Vielstich u. H. Gerischer, Zs. Phys. Chem., N. F., 4, 10, 1955.
35. F. P. Bowden a. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. Lond., A120, 59, 192[8]
36. В. И. Кравцов, Вестн. ЛГУ, № 11, 149, 1955.

AN OSCILLOGRAPHIC STUDY OF THE KINETICS OF ELECTRODE PROCESSES TAKING PLACE ON METALS DISSOLVING IN ACIDS

V. I. Kravtsov (Leningrad)

Summary

The rules governing potential change of metals dissolving in acids by switchin[g] on and off of a direct current have been examined and equations have been derive[d] for cases of small and large ploarization.

Equations have been derived for the oscillograms in the case of change in current densite[s]

К ТЕОРИИ КОРПУСКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АДСОРБЕНТОВ. КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ И СОРБЦИОННЫЙ ГИСТЕРЕЗИС В ЗАЗОРАХ МЕЖДУ ПРАВИЛЬНО УПАКОВАННЫМИ ШАРАМИ

А. П. Карнаухов и А. В. Киселев

Исследование структуры адсорбентов и катализаторов имеет большое значение для разработки вопросов, связанных с геометрической неоднородностью поверхности, увеличением адсорбционного потенциала в тонких порах, соотношением размеров и формы молекул адсорбата с размерами и формой тонких пор, кинетикой и динамикой адсорбционных и каталитических процессов. Большую группу пористых тел образуют различные ксерогели, скелет которых построен из отдельных частиц. Поры в таких адсорбентах представляют зазоры между частицами скелета. Простейшими являются здесь глобулярные структуры, скелет которых построен из шаровидных частиц.

В работе [1] было показано, что отличие гистерезисных изотерм для силикагелей от безгистерезисных для кварца или кварцевого стекла [2] подобно отличию гистерезисных изотерм для прессованных порошков от безгистерезисных для тех же порошков в рыхлом виде [3]. Это привело к заключению, что скелет силикагеля имеет глобулярную структуру, и было впоследствии подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями реплик силикагелей и алюмосиликатных катализаторов [4, 5], а также исследованием генезиса гелей [6]. Первичные шаровидные частицы золей после застудневания геля, синерезиса и сушки мало изменяют свои размеры [7]. Поэтому различие в пористости определяется в основном различием в упаковке первичных частиц, т. е. в числах их взаимных касаний [1, 8]. Такое представление позволило качественно объяснить как обратимую часть сорбционной изотермы, так и капиллярно-конденсационный гистерезис [3].

Явление капиллярной конденсации давно используется для суждения о размерах пор адсорбентов при помощи образа «эквивалентной» цилиндрической поры. Развитие представлений о корпускулярном строении скелета адсорбентов ставит вопрос об изучении капиллярной конденсации в зазорах между упакованными различным образом частицами. Капиллярная конденсация в щели между касающимися телами простой геометрической формы (двумя линзами) была исследована в работе [9]. В работе [10] был дан точный расчет объема жидкости, конденсирующейся при разных относительных давлениях паров p/p_s, но лишь вокруг точки контакта сферических частиц. Между тем совпадение во многих случаях объема жидкости, конденсируемой при насыщении, v_s, и объема пор, v_p, а также наличие гистерезиса свидетельствуют о том, что капиллярная конденсация идет не только вокруг мест контакта, но и во всем объеме пор между частицами. В работе [11] был сделан приближенный расчет капиллярной конденсации во всем объеме пор, однако только для одной объемной упаковки с координационным числом 12.

Нами предпринято теоретическое описание капиллярной конденсации и особенно капиллярно-конденсационного гистерезиса в системах из сферических частиц с различными упаковками.

Работа рассчитана на три стадии: 1) расчеты капиллярной конденсации в модельных системах из правильно упакованных шаров; 2) расчеты совместно идущих капиллярной конденсации и полимолекулярной адсорбции в таких системах; 3) анализ возможных отклонений от этих расчетов для систем с беспорядочной упаковкой шаров и сравнение полученных результатов с опытными данными.

В настоящей статье даются результаты первой стадии исследования.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ОБ УПАКОВКАХ ШАРОВ И ПОРАХ МЕЖДУ НИМИ

Рассмотрим объемные упаковки с координационными числами 12, 8, 6 и 4. Пр странство между шарами в них представляет собой каналы с расширениями и сужениям в правильном порядке переплетающиеся между собой. Поскольку в каждой упаков можно выделить повторяющийся элемент, ячейку, то и пустое пространство меж шарами в такой ячейке будет представлять собой как бы элементарную пору, повторя щуюся во всей упаковке. Нашей задачей будет выделить в каждой упаковке такую по и рассмотреть возможный ход капиллярной конденсации в ней.

Координационное число 12. Гексагональная пло ная и кубическая гранецентрированная упаковки. рис. 1, *а* показано два слоя плотно упакованных шаров. Легко видеть, что имеются д

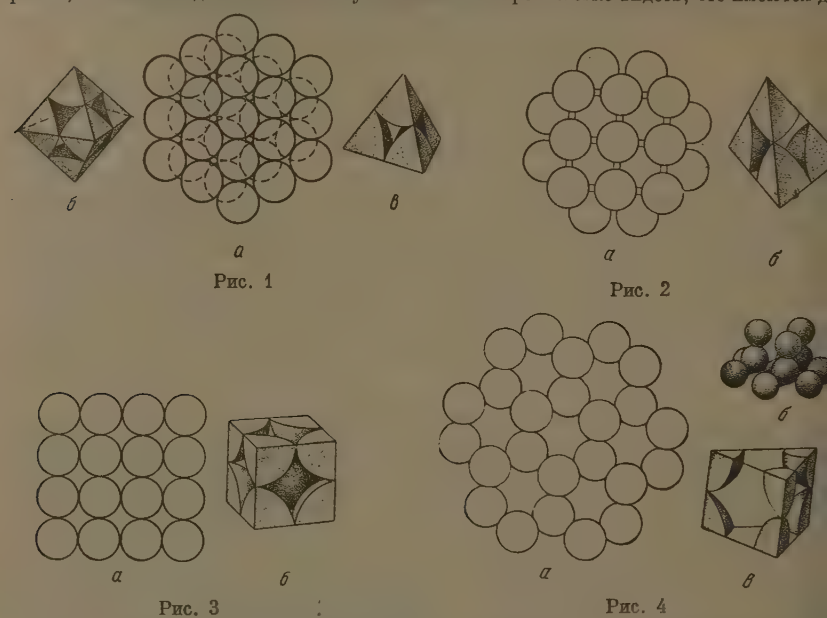


Рис. 1. Упаковка шаров с координационным числом 12: *а* — вид сверху на два сл плотно упакованных шаров; *б* — октаэдрическая пора и *в* — тетраэдрическая по упаковки

Рис. 2. Упаковка шаров с координационным числом 8: *а* — вид сверху на два сл шаров, *б* — тетраэдрическая пора упаковки

Рис. 3. Упаковка шаров с координационным числом 6: *а* — вид плоского слоя шаро *б* — кубическая пора упаковки

Рис. 4. Упаковка шаров с координационным числом 4: *а* — вид сверху на два слоя ш ров; *б* — вид упаковки сбоку; *в* — повторяющийся элемент поры

сорта пустот между шарами этих двух слоев. Одни пустоты ограничены четырьмя ш рами (три шара в одном слое и один шар в другом), другие образованы шестью шара (по три в каждом слое). Соединяя, по методу Полинга [12], центры образующих пусто шаров прямыми линиями, можно вырезать, соответственно, две фигуры — тетраэ (рис. 1, *в*) и октаэдр (рис. 1, *б*). Для характеристики капиллярной конденсации в эт упаковке достаточно рассмотреть процессы, происходящие в соответствующих тет эдрической и октаэдрической порах.

Тетраэдрическая пора представляет собой пространство между четырьмя шара диаметра D. Чтобы охарактеризовать ее размер, отметим, что в нее может быть впис шар с диаметром $D_ш = 0{,}225\ D$. Пора имеет четыре, близких по форме к треугольн окна или горла, в которые может быть вписана окружность с диаметром $d = 0{,}155$ Октаэдрическая пора имеет несколько большие размеры: $D_ш = 0{,}414\ D$. Она име восемь окон той же формы и величины, что и тетраэдрическая. На каждый шар упаков с координационным числом 12 приходится одна октаэдрическая пора и две тетраэдр ческие. Объем пустот в этих упаковках занимает 25,95% от всего их объема.

Координационное число 8. Кубическая объемноцен рированная упаковка. Здесь шары в плоском слое (рис. 2, *а*) не соприк

аются друг с другом, а имеют промежуток 0,155 D. Пора в этой упаковке (рис. 2, *б*) представляет собой промежуток между двумя шарами нижнего слоя и двумя — вышележащего. В пору вписывается шар с $D_ш = 0,291$ D. Четыре горла имеют несколько другую форму, чем в предыдущей упаковке; в них может быть вписана окружность $d = 0,225$ D. Объем пор составляет 31,98% от объема упаковки.

Координационное число 6. Простая кубическая упаковка. В плоском слое шары упакованы по квадратной сетке (рис. 3, *а*), в объеме по углам куба. Пора изображена на рис. 3, *б*. В нее вписывается шар $D_ш = 0,732$ D. Диаметр окружности, вписанной в каждое из шести горл, $d = 0,414$ D. Объем пор составляет 47,64% от объема упаковки.

Координационное число 4. Структура алмаза. В плоском слое шары раздвинуты друг от друга на расстояние 0,633 D (рис. 4, *а*). Шары следующего слоя находятся между шарами первого. Третий слой шаров расположен точно над вторым. Пора имеет сложную конфигурацию, ее повторяющийся элемент изображен на рис. 4, *в*. Диаметр вписанного в пору шара $D_ш = 1,000$ D, диаметр вписанной в горло поры окружности $d = 0,915$ D. Эта упаковка представляет пример очень рыхло упакованной системы. Здесь пустоты имеют объем, уже превышающий объем шаров (65,99% от объема всей упаковки).

КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В РАССМОТРЕННЫХ УПАКОВКАХ. ГИСТЕРЕЗИС

Теории капиллярно-конденсационного гистерезиса связывают его природу с наличием открытых цилиндрических [13] или бутылкообразных [14] пор. В правильных упаковках шаров поры имеют более сложную конфигурацию. Эти поры приблизительно напоминают бутылкообразные с той разницей, что они имеют большое число горл (от четырех до восьми), и каждое горло не является цилиндрическим. Кроме того, стенки пор, в противоположность бутылкообразным, имеют отрицательную кривизну. Как будет видно из дальнейшего, это приводит к существенным отличиям в механизме конденсации в таких порах.

При расчетах капиллярной конденсации в порах правильных упаковок мы приняли следующие допущения: уравнение Томсона справедливо; угол смачивания равен нулю; частицы имеют идеально сферическую форму и упакованы в зерна бесконечной величины; размеры молекул пара достаточно малы, чтобы можно было пренебречь эффектом блокировки поверхности и объема в непосредственной близости от точек контакта частиц; плотность жидкости в порах во все время конденсации и опорожнения постоянна.

Все поры можно разбить на три группы, в каждой из которых ход капиллярной конденсации однотипен.

Капиллярная конденсация в октаэдрической поре (упаковка с координационным числом 12). Первый этап капиллярной конденсации состоит в конденсации пара в пространстве вблизи точек контакта шаров. В работе [15] указывается, что образование жидкости в пересыщенном паре начинается в зависимости от природы пара с относительных давлений 0,2—0,4. Соответствующие радиусы пор равны примерно 10Å. Пользуясь методикой работы [10], мы вели расчет первого этапа конденсации в клиновидной части поры, начиная с относительного давления 0,2. Кривизна поверхности седловидного мениска связана с давлением пара по уравнению Томсона в следующем виде:

$$\frac{1}{r}+\frac{1}{r_1}=\frac{RT\ln(p_s/p)}{\sigma v_m}=\frac{2}{r_{сф}}, \qquad (1)$$

где r — положительный, а r_1 — отрицательный радиусы кривизны любой точки седловидного мениска, T — абсолютная температура, σ — поверхностное натяжение жидкости, v_m — молярный объем, $r_{сф}$ — радиус эквивалентного сферического мениска. Задаваясь различными относительными давлениями, мы вычислили по этой формуле $r_{сф}$. Пользуясь затем данными в [10] соотношениями и таблицами, мы рассчитывали объем жидкости,

конденсируемой в клиновидной части пор*. Таким образом, мы получили необходимые данные для построения изотермы первого этапа конденсации. Момент, когда при постепенном повышении давления паров седловидные мениски, продвигающиеся навстречу друг другу, сомкнутся в горле поры, является концом первого этапа. На рис. 5 три мениска, имеющие в разрезе форму трохоиды [10], смыкаются тогда своими краями.

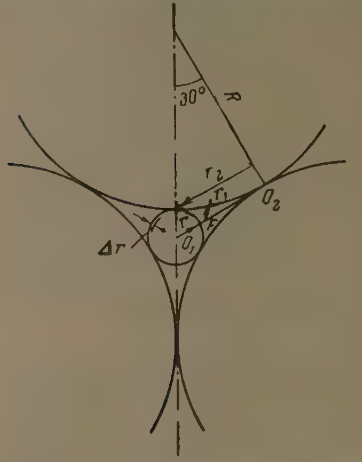


Рис. 5. Горло поры упаковки с коордиционным числом 12 в момент смыкания трохоидных менисков (для простоты сечение менисков показано в виде окружности)

Рассмотрим точку F на поверхности мениска. В момент смыкания менисков ее кривизна характеризуется двумя противоположными по знаку радиусами кривизны r и r_1. Прибавление нового слоя жидкости толщиной Δr уменьшит положительный радиус r и увеличит отрицательный радиус r_1 на величину Δr. Поэтому кривизна мениска в горле поры, пройдя через минимум в момент смыкания менисков, снова начнет расти. Это приводит к неравновесному состоянию, вследствие чего горло поры скачком заполнится конденсируемой жидкостью. Таким образом скачок определится моментом смыкания трохоидных менисков. В рассматриваемом на рис. 5 случае $r_2 = 0{,}500\ R$. Для седлообразного мениска равной кривизны этому значению r_2 соответствует радиус эквивалентного сферического мениска $r_{сф} = 0{,}450\ R$. Отсюда для конкретного значения R по формуле Томсона легко определить относительное давление, при котором происходит скачкообразное заполнение горла (второй этап конденсации).

Толщина образующейся в горле жидкостной «пробки» и форма поверхности ее торца с внутренней стороны поры определяются условием равной кривизны этой поверхности. Если приближенно принять форму сферической, толщина и объем жидкостной пробки вполне определятся. На рис. 6 сделан разрез октаэдрической поры отмеченной пунктиром плоскостью (см. рис. 1, *б*). Слева и справа в разрезе видны два шара, снизу и сверху — продольный разрез жидкости, сконденсировавшейся вокруг точек контакта к моменту смыкания менисков в горле поры. На рисунке показано сформировавшееся к этому моменту очертание каждого из четырех горл, попавших в разрез.

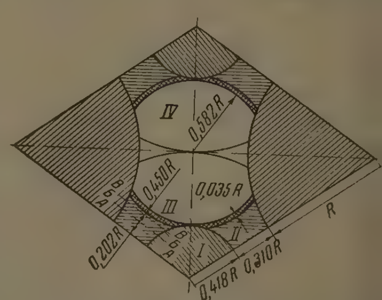


Рис. 6. Разрез октаэдрической поры упаковки с координационным числом 12. Римскими цифрами обозначены этапы процесса конденсации и показаны соответствующие сечения объемов жидкости

Так как радиус сферы в торце пробки равен $0{,}450\ R$, а радиус вписанного в полость поры наибольшего шара $0{,}582\ R$, то требуется дополни-

* Мы проделали также приближенные вычисления этого объема по методу [11] и нашли, что точные значения отличаются от приближенных во всех случаях не более чем на 4%, а граница этапов конденсации (относительное давление паров при переходе от одного этапа к другому) для частиц $D = 100$ Å смещается не более чем на 3%.

тельное повышение давления пара (третий этап конденсации) для того, чтобы седлообразный и сферические мениски, продвигаясь в глубь поры, достигли такого критического значения своей кривизны, за которым она стала бы снова возрастать. Этот момент соответствует смыканию сферических менисков соседних горл и является началом заключительного этапа конденсации — скачкообразного заполнения всей полости поры (четвертый этап конденсации).

Таким образом в октаэдрической поре конденсация пара проходит четыре этапа: I — конденсация вокруг точек контакта до момента смыкания менисков; II — скачкообразное заполнение горл поры; III — конденсация на седловидном и сферическом менисках, образовавшихся соответственно в I и II этапах до момента смыкания сферических менисков

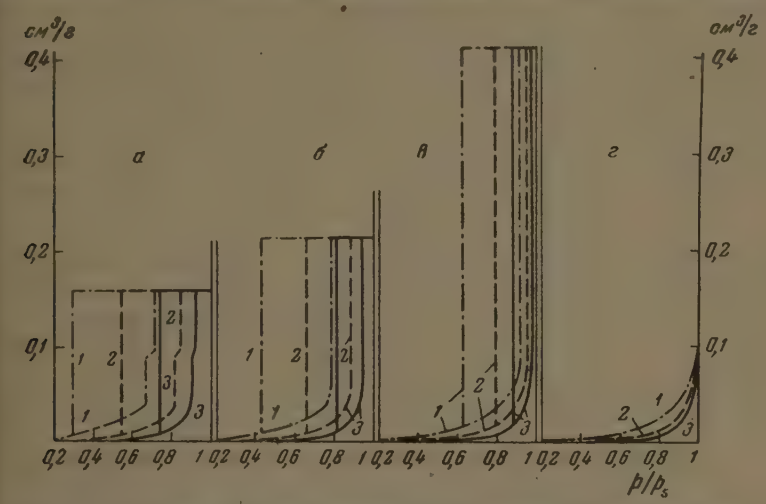


Рис. 7. Расчетные изотермы капиллярной конденсации паров азота для упаковок из сферических частиц кремнезема с координационными числами: *а* — 12; *б* — 8; *в* — 6 и *г* — 4. Диаметры шаров соответственно равны: *1* — 100; *2* — 200 и *3* — 400 Å

жидкости в соседних горлах; IV — скачкообазное заполение всей полости поры.

Капиллярная конденсация в упаковках с координационными числами 12 (тетраэдрическая пора), 8 и 6. В этой группе пор ход капиллярной конденсации несколько отличается от описанного. В каждой из перечисленных пор радиус кривизны поверхности сферического торца пробки жидкости в горле в момент его заполнения больше, чем радиус наибольшего шара, вписанного в полость поры*. Поэтому скачкообразное заполнение горла сразу же распространяется на всю полость поры.

Таким образом для этих пор капиллярная конденсация идет лишь в два этапа: I — постепенная конденсация вокруг точек контакта до момента смыкания менисков и II — скачкообразное заполнение горл и всей полости поры.

Испарение в упаковках с координационными числами 12, 8 и 6. Рассмотрим процесс опорожнения пор. При снижении относительного давления паров от $p/p_s = 1$ опорожнение начинается с поверхности зерна. В горлах пор, лежащих на его поверхности,

* Т. е. кривизна мениска, при которой происходит скачкообразное заполнение горла, меньше кривизны мениска, которая требуется для заполнения всей полости поры.

образуются чашеобразные мениски. По мере снижения давления пара глубина их увеличивается. В момент, когда кривизна мениска в горле поры пройдет через максимум, а затем начнет уменьшаться, т. е. в момент прорыва приблизительно сферического мениска в полость поры, наступает скачкообразное опорожнение этой полости. Так как все поры зерна имеют одинаковые размеры, то их полости опорожняются при том же относительном давлении, что и полости, лежащие у поверхности зерна. Скачкообразное опорожнение заканчивается, когда кривизна седлообразного мениска жидкости, остающейся в клиновидной части пор, приобретает значение кривизны мениска, при которой происходил скачок. Последующее снижение давления пара приводит к постепенному опорожнению клиновидных частей пор, в соответствии с расчетами обратимого этапа [10]. Таким образом, десорбция в перечисленных упаковках идет в три этапа: I — снижение давления паров от $p/p_s = 1$ до момента прорыва мениска в полость поры; II — скачкообразное опорожнение горл и полости поры и III — опорожнение клиновидных частей пор.

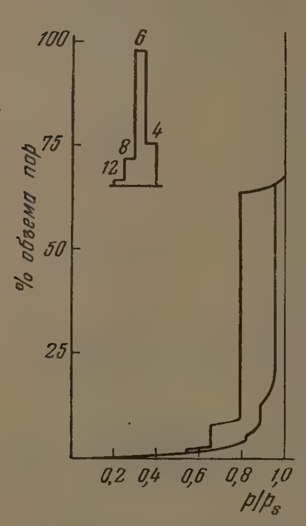


Рис. 8. Расчетная изотерма капиллярной конденсации паров азота для комбинации различных упаковок

К а п и л л я р н а я к о н д е н с а ц и я и и с п а р е н и е в у п а к о в к е с к о о р д и н а ц и о н н ы м ч и с л о м 4. Расчеты показывают, что в этой упаковке горла пор, а значит, и их полости, заполниться конденсатом не могут по той причине, что при повышении давления пара седловидный мениск вокруг далеко друг от друга расположенных точек контакта шаров успевает принять значение нулевой кривизны еще до того, как сомкнутся соседние мениски. Поэтому как процесс конденсации, так и процесс опорожнения идут здесь лишь в один этап, обратимо, по механизму, описанному в [10], и изотермы гистерезиса не имеют (см. рис. 7).

Пользуясь работами [8] и [16], в которых приведены данные о неправильных упаковках с координационным числом 3, мы рассчитали капиллярную конденсацию и для этого случая. Как и следовало ожидать, полученные изотермы также не имеют гистерезиса и лежат ниже соответствующих изотерм для координационного числа 4. Таким образом, капиллярная конденсация в рыхло упакованных (координационные числа 4 и 3) системах из соприкасающихся частиц ограничивается только местами их контакта, а в пустотах между частицами не идет, что получает свое отражение на форме изотерм, не имеющих гистерезиса*.

Из этого следует, что для таких систем объем жидкости, конденсируемой при насыщении v_s и объем пор v_p не должны совпадать. Поэтому весьма желательно тщательное измерение и сопоставление обоих объемов. Кроме того, пользуясь малостью объема капиллярно-конденсируемой жидкости в упаковках с малыми координационными числами и большими диаметрами частиц (см. рис. 7), можно производить раздельную оценку полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации на

* Следует подчеркнуть, что эти результаты относятся к «чистой» капиллярной конденсации без учета полимолекулярной адсорбции. Последняя приводит к облегчению смыкания менисков и появлению гистерезиса и в случае некоторых рыхлых упаковок. Так, расчеты показывают, что для частиц с $D = 100$ Å, упакованных с координационным числом 4, достаточна адсорбционная пленка толщиной всего в 10 Å, чтобы поры заполнились и появился гистерезис на изотерме.

адсорбентах с одинаковой природой поверхности в широком интервале p/p_s.

Иллюстрацию перехода безгистерезисных упаковок в гистерезисные можно найти в работе [3], где прессование шаровидных частиц адсорбента вызывало сближение их друг с другом настолько, что на изотерме получился четкий гистерезис.

КАПИЛЛЯРНО-КОНДЕНСАЦИОННЫЙ ГИСТЕРЕЗИС И ВЫЧИСЛЕНИЕ ПО НЕМУ РАЗМЕРОВ ПОР

В соответствии с изложенным выше механизмом капиллярной конденсации в гистерезисных упаковках заполнение полости поры и ее опорожнение идут при разных относительных давлениях. Заполнение совершается при той кривизне, которую имеет седлообразный мениск в момент смыкания менисков в горле поры, опорожнение идет при той кривизне, которую имеет чашеобразный приблизительно сферический мениск, вписанный в горло поры. Так как кривизна сферы больше кривизны седла, то сорбционная ветвь изотермы всегда лежит правее десорбционной. Таким образом, природа гистерезиса непосредственно вытекает из рассмотрения капиллярной конденсации в упаковках шаров.

Какова должна быть ширина петли гистерезиса для этих упаковок? Если для цилиндра кривизна мениска при конденсации (цилиндрический мениск) и при опорожнении (сферический мениск) различается ровно вдвое, то для упаковок шаров это различие должно быть больше в соответствии с тем, что седлообразный мениск в горле поры равного с цилиндром радиуса имеет меньшую кривизну, чем цилиндрический. Так, для координационного числа 12 крутой подъем на сорбционной ветви начинается при p/p_s, соответствующем $r_{сф} = 0{,}45\ R$, а крутому спуску на ветви десорбции соответствует значение $r_{сф} = 0{,}155\ R$, что дает разницу в кривизне мениска примерно в 3 раза. Соответствующие значения для координационного числа 6 такие: подъем при $r_{сф} = 2{,}26\ R$, спуск при $r_{сф} = 0{,}414\ R$; разница в 5,5 раза. Эти примеры показывают, что ширина гистерезисной петли в таких системах больше, чем в цилиндрических порах, и зависит от типа упаковки,

Место крутого подъема изотермы и крутого спуска ее при десорбции связаны с размером горла поры, так как крутой подъем соответствует моменту смыкания седлообразных менисков в горле поры, а крутой спуск — моменту прорыва через это же горло сферического мениска. Это значит, что как сорбционная, так и десорбционная ветви могут быть использованы для вычисления размеров горла поры в правильных упаковках: крутой подъем дает возможность определить кривизну седла, крутой спуск — кривизну сферы. От того и другого можно затем перейти к размеру горла. Но ни та, ни другая ветвь изотермы не могут дать никаких сведений о размере внутренней полости поры. Таким образом, обычно вычисляемые по формуле Томсона из десорбционной ветви изотерм радиусы пор для систем из контактирующих частиц в действительности дают представление лишь о размерах узких горл между частицами, а не о размерах более широких полостей между ними.

Из сорбционных данных можно получить другую, независимую от описанной, характеристику размеров пор. Так, пользуясь представлением о цилиндрической поре, для которой соотношение ее объема v, поверхности s и диаметра d имеет вид: $v/s = 0{,}25d$, многие авторы оценивают диаметр пор по формуле:

$$d = \frac{4v}{s}. \tag{2}$$

Мы вычислили отношение v/s для пор в различных упаковках. Для координационных чисел 12, 8, 6 и 4 оно получилось, соответственно, равным

0,38; 0,35; 0,37 и 0,35 диаметра горла, мало завися, таким образом, от способа упаковки. Поэтому оно может быть применено к реальным системам для ориентировочной оценки среднего диаметра горла по формуле:

$$d \approx \frac{3v_s}{s}. \quad (3)$$

РАСЧЕТЫ ИЗОТЕРМ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Для каждого типа упаковки были установлены границы различных этапов конденсации и опорожнения. Затем были вычислены объемы жидкости, конденсируемые в каждом этапе. Результаты расчетов даны в таблице.

Капиллярная конденсация в зазорах правильно упакованных шаров. D — диаметр шара упаковок; радиусы эквивалентных сферических менисков $r_{сф}$ даны в единицах радиусов шаров R, объемы жидкости v даны в расчете на один шар упаковки (в единицах D^3) и в процентах от общего объема пор (в скобках)

Процесс	Координационные числа 12		8		6		4	
	$r_{сф}$	v	$r_{сф}$	v	$r_{сф}$	v	$r_{сф}$	v
Конденсация								
Конденсация вокруг точек контакта до смыкания менисков в горле поры * (I этап)	От 0 до 0,450R	0,0446D^3 (24,3%)	От 0 до 0,740R	0,0518D^3 (21,0%)	От 0 до 2,26R	0,087D^3 (18,2%)	От 0 до ∞	0,1096D^3 (10,8%)
Конденсация скачком до полного заполнения пор** (II этап)	0,450R	0,1390D^3 (75,7%)	0,740R	0,1944D^3 (79,0%)	2,26R	0,389D^3 (81,8%)	—	—
Испарение								
Снижение давления пара без заметного опорожнения (I этап)	От ∞ до 0,155R	0	От ∞ до 0,225R	0	От ∞ до 0,414R	0	—	—
Опорожнение скачком до мениска вокруг точек контакта с кривизной, соответствующей началу скачка (II этап)	0,155R	0,1730D^3 (94,2%)	0,225R	0,2339D^3 (95,0%)	0,414R	0,456D^3 (95,8%)	—	—
Опорожнение клиновидной части пор вокруг точек контакта шаров (III этап)	От 0,155R до 0	0,0106D^3 (5,8%)	От 0,225R до 0	0,0123D^3 (5,0%)	От 0,414R до 0	0,020D^3 (4,2%)	От ∞ до 0	0,1096D^3 (10,8%)

* Для координационного числа 4 до мениска нулевой кривизны.

** Для координационного числа 12 — приближенно, так как в действительности конденсация идет в четыре этапа; для координационного числа 4 этап II отсутствует.

Они являются общими, так как не зависят от природы пара, природы частиц и их размера. Границы этапов конденсации и опорожнения выражены величиной радиуса кривизны эквивалентного сферического мениска. Таблица дает общее представление о ходе капиллярной конденсации в рассматриваемых системах. Далее были сделаны расчеты для конкретного случая — конденсации паров азота в системах из правильно упакованных сферических частиц кремнезема с диаметром 100, 200 и 400Å и построены соответствующие изотермы, представленные на рис. 7. Из рисунка видно, что для гистерезисных упаковок уменьшение координационного числа и увеличение диаметра частиц сдвигает петлю гистерезиса вправо и уменьшает ее ширину. Из изотерм можно также видеть, что для данного координационного числа максимальный объем конденсата постоянен, он не зависит от размеров частиц упаковки. Это объясняется тем, что объем частицы и объем пространства между ними возрастают одинаково с ростом диаметра частиц.

Переход к упаковке с координационным числом 4 приводит к исчезновению гистерезиса и снижению максимально конденсируемого объема. Полученные данные свидетельствуют о том, что крупнопористыми являются системы, составленные из более крупных частиц с меньшим числом касаний.

Наконец, нами была рассчитана изотерма капиллярной конденсации паров в системе, являющейся комбинацией различных упаковок рассмотренных типов. В качестве примера взято следующее распределение шаров (диаметром 200 Å) с координационными числами соответственно: 12 — 2,5%; 8 — 12,5%; 6 — 65%; 4 — 20%. Результаты расчетов изображены на рис. 8. (см. стр. 2640). Общая форма петли гистерезиса здесь уже весьма напоминает изотермы, получаемые на реальных сорбентах. Более плавное очертание изотерм у последних обусловлено отклонениями от монодисперсности системы и несовершенством касаний частиц в беспорядочных упаковках, что приводит к более широкому набору размеров горл между частицами.

В настоящей статье мы не делали сопоставления результатов расчетов с опытными данными, считая это преждевременным до тех пор, пока не будут сделаны расчеты совместно идущих капиллярной конденсации и полимолекулярной адсорбции.

ВЫВОДЫ

1. Дано представление о порах, существующих между шарами в правильных упаковках с координационными числами 12, 8, 6 и 4.

2. Капиллярная конденсация в системах из контактирующих сферических частиц состоит в основном из конденсации пара вокруг точек контакта шаров и скачкообразного заполнения суженных горл между частицами, распространяющегося затем на остальное пространство пор. Показана причина возникновения гистерезиса при конденсации пара и испарении жидкости в таких системах.

3. Для упаковки с координационным числом 4 капиллярная конденсация (без полимолекулярной адсорбции) ограничивается одним этапом — обратимым заполнением пространства только вокруг точек контакта шаров.

4. Сделаны расчеты изотерм капиллярной конденсации паров азота в упаковках из сферических частиц кремнезема диаметром 100, 200 и 400 Å с координационными числами 12, 8, 6 и 4.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 11.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, ДАН, 98, 431, 1954.
2. А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков, Журн. физ. химии, 31, 250, 1957.
3. P. C. Carman, F. A. Raal, Proc. Roy. Soc., A209, 59, 1951.
4. В. М. Лукьянович и Е. А. Леонтьев, ДАН, 103, 1039, 1955.
5. А. В. Киселев, Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович и Ю. С. Никитин, Журн. физ. химии, 30, 2149, 1956.
6. K. D. Ashly, W. D. McInnes, Ind. Eng. Chem., 44, 2857, 1952.
7. R. K. Jler, The Colloid Chemistry of Silica a. Silicates, N. Y, 1955.
8. E. Manegold, Kolloid Zs., 96, 186, 1941.
9. К. В. Чмутов, Журн. физ. химии, 9, 345, 1937; Коллоидн. журн., 11, 44, 1949
10. Л. В. Радушкевич, Изв. АН СССР, ОХН, 69, 1008, 1952.
11. I. Higuti, H. Utsugi, Journ. Chem. Phys., 20, 1180, 1952.
12. Н. В. Белов, Струк. ионных кристал. и металл. фаз., Изд-во АН СССР, 1947.
13. L. H. Cohan, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 433, 1938; 66, 98, 1944.
14. J. M. McBain, Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 699, 1935; S M. Katzf Journ. Phyz. Coll Chem., 53, 1166, 1949.
15. J. Higuti, Sci. Repts Tohoku Univ., 37, 142, 1953.
16. H. Heesch, W. Laves, Zs., Krist. (A), 85, 433, 1933.

CONTRIBUTION TO THE THEORY OF THE CORPUSCULAR STRUCTURE OF ADSORBENTS. CAPILLARY CONDENSATION IN THE SPACES BETWEEN REGULARLY PACKED SPHERES

A. P. Karnaukhov and *A. W. Kiselev* (*Moscow*)

Summary

A theoretical investigation has been made of capillary condensation in the spaces between regularly packed spheres with the coordination numbers 12, 8, 6 and 4 in the region of relative pressure from 0.2 to 1.0. The capillary condensation in packings of the coordinate number 12, 8 and 6 leads to sorption hysteresis.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ СУБЛИМАЦИИ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

I. ЦИНК

О. М. Полторак и Г. П. Панасюк

Рассматривая вопрос об условиях устойчивости атомной фазы на по верхности металлических кристаллических катализаторов, один из нас [1 пришел к выводу, что теплота сублимации реальных кристаллов може быть значительно ниже того значения, которое можно ожидать, исход из теплоты сублимации крупных (теоретически — бесконечно больших кристаллов и дисперсности образца. В работе [1] это было объяснен возможной неравновесностью огранения мельчайших кристалликов ка тализаторов. Там же для наиболее активных образцов было определен ориентировочное значение понижения теплоты сублимации реальны кристаллов $\Delta\lambda_{\text{реальн}}$

$$\Delta\lambda_{\text{реальн}} = 10\,000 - 15\,000 \text{ кал/моль.}$$

Однако эта оценка была косвенной. Здесь мы попытаемся проверить эт положения на опыте, определив теплоты сублимации металлов, получен ных в условиях, аналогичных условиям синтеза металлических катализа торов.

Для определения теплот сублимации мы решили воспользоватьс способом масс-спектрометрического определения упругости пара, которы от других методик выгодно отличается тем, что позволяет изучать свой ства поверхностного слоя кристаллов при отборе минимального количе ства вещества. Эта особенность имеет решающее значение при изучени неравновесно ограненных образцов.

Данная работа возникла в связи с изучением свойств металлически катализаторов. Однако упругости пара металлов, применяемых в ката лизе, при температурах приготовления катализаторов (200—400°C) стол малы, что пока они не могут быть изучены на опыте. С другой стороны определение теплот сублимации при тех температурах, когда достаточн надежно может быть измерена упругость их паров, не представляет дл нас особого интереса, так как при этом происходит значительное изме нение структуры исходного образца, за счет изменения тех свойств нерав новесных кристаллов, которые представляют наибольший интерес дл катализа.

В связи с этим в качестве объекта исследования мы избрали сравни тельно легко летучий металл цинк, для которого теплоты сублимаци могут быть измерены при достаточно низких температурах, и, кром того, различными методами. Масс-спектрометрически [2], например, могу быть получены достаточно надежные данные по теплотам сублимаци крупных кристаллов. Однако удобство определения теплот сублимаци здесь сочетается с тем неудобством, что для цинка мы не можем сопостав лять данные по его каталитическим свойствам с опытными данными п физическим свйствам кристаллов, так как каталитическая активност его обычно связана со свойствами пленки окиси цинка, всегда закрываю щей поверхность кристалла. Поэтому изучение свойств кристаллов метал лического цинка для катализа представляет лишь общий интерес, ка пример того, в какой мере для активных металлических кристаллов п сравнению с идеально ограненными может быть понижена теплота суб лимации.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТА

В работе использовался масс-спектрометр типа МС-4. Для суждения об упругости ра кристаллов измерялся ионный ток массы 64 при различных температурах испари-ия. Величина ионного тока определяется числом атомов, ионизирующихся за единицу емени в области ионизации. Если в испарителе танавливается равновесное давление, но между парителем и анодной коробочкой равновесия нет, легко найти зависимость величины ионного тока I давления $P_{исп}$ и температуры $T_{исп}$ испарителя. исло атомов, проходящее за единицу времени через ласть ионизации,

$$N = k'nv,$$

е n — число атомов, находящееся в данный момент емени в области ионизации, а v — скорость дви-ения атомов. При упомянутых выше условиях исло атомов в области ионизации пропорционально ислу атомов в единице объема испарителя, которое вно

$$n_{исп} = \frac{P_{исп}}{kT_{исп}},$$

скорость движения атомов также определяется мпературой испарителя

$$v = k'' \sqrt{T_{исп}}.$$

тсюда

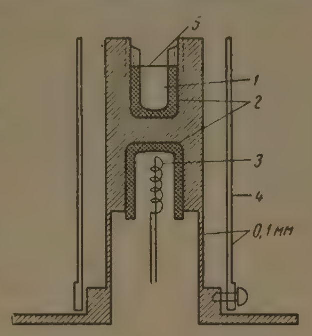


Рис. 1. Схема испарителя ионного источника масс-спектрометра. 1 — эффузионная камера, 2 — кварцевая пробирка материал — нержавеющая сталь, 3 — подогреватель, 4 — экран, 5 — танталовая мембрана

$$I = k'''N = \text{const}\,\frac{P_{исп}}{\sqrt{T_{исп}}} \quad \text{или} \quad I\sqrt{T_{исп}} = \text{const}\,P_{исп} \tag{8}$$

еплота сублимации может быть найдена по тангенсу угла наклона прямой в координах $\ln\ (I\sqrt{T})$ по $1/T$.

В качестве испарителя была использована эффузионная камера с отверстием 0,1—,2 *мм* (испаритель Кнудсена). Факт установления равновесного давления в камере роверялся по независимости полученного значения теплоты сублимации от величины тверстия в эффузионной камере. Выбор типа испарителя является особенно существен-

Таблица 1

Зависимость теплоты сублимации от условий получения кристаллов цинка

Условия приготовления образца	λ, *ккал/г-атом*	$\lambda_\infty - \lambda_{реальн.} = \Delta\lambda_{реальн.}$ *ккал/г-атом*
Цинк х. ч., возогнанный в вакууме, крупнокристаллический	30,0	0
Цинковая пыль х. ч.	15,0	15,0
Цинк, получен электролизом х. ч. $ZnSO_4$ в нейтральной среде при $i = 0{,}01$ А/*см*^{2}	23,0	7,0
Цинк, получен электролизом х. ч. $ZnSO_4$ в нейтральной среде при $i = 0{,}25$ А/*см*^{2}	20,0	10,0
Цинк, получен электролизом х. ч. $ZnSO_4$ в нейтральной среде при $i = 5{,}25$ А/*см*^{2}	20,0	10,0
Цинк, получен электролизом х. ч. $ZnSO_4$ в кислой среде при $i = 0{,}25$ А/*см*^{2}	28,5	1,5
Цинковая проволока, после механической обработки	23,5	6,5

ным для металлов с окисленной поверхностью, и, в частности, для цинка. В связи с тем, что ZnO значительно менее летуча, чем Zn (по данным, приведенным в обзоре [3] при 1600° К $P = 10^{-3}$ *ат*, а при 2250° $P = 1$ *ат*), ее влияние сводится только к уменьшению скорости обмена между кристаллическим цинком и газовой фазой, что не скажется на измеряемой величине теплоты испарения, если только в эффузионной камере успевает установиться равновесное давление. По этой же причине здесь непригодны испарители открытого типа (типа Ленгмюра).

Конструкция использованного нами испарителя приведена на рис. 1. Испаритель закрепляется на керамических траверсах стандартного ионного источника под анодной коробочкой. Температура испарителя определялась по току накала подогревателя. Градуировка производилась на вакуум-посте до и после опытов. Ток накала измерялся прецизионным амперметром класса 0,2 (тип ЭЛА). Во всех опытах сначала проводились измерения при более высоких температурах испарителя. Отсутствие равновесия между цинком в испарителе и анодной коробочке следует не столько из различия температур этих областей, сколько из различия в эффективных диаметрах коммуникаций откачки.

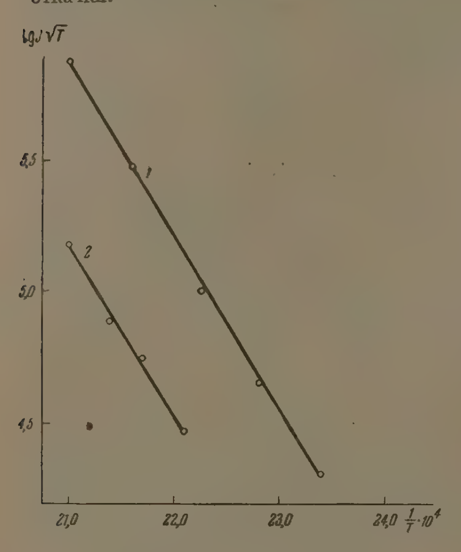


Рис. 2. Зависимость относительной упругости пара ($I\sqrt{T}$) крупнокристаллического цинка от обратной температуры. *1* — отверстие в эффузионной камере $d \approx 0{,}2$ *мм*, *2* — отверстие в эффузионной камере $d \approx 0{,}1$; $\lambda = 30\,000$ *кал/г-атом*

Рис. 3. Зависимость относительной упругости пара ($I\sqrt{T}$) цинковой пыли от обратной температуры. *1* — отверстие в эффузионной камере $d \approx 0{,}2$ *мм*, *2* — отверстие в эффузионной камере $d \approx 0{,}1$; $\lambda = 15\,000$ *кал/г-атом*

Теплоты сублимации исследованных в работе образцов цинка сведены в табл. 1 и 2. Эти значения получены по тангенсам углов наклона прямых в координатах $\lg I\sqrt{T}$ по $1/T$. На рис. 2—4 приведены типичные графики для некоторых из изученных образцов. Опыты проводились при отверстиях в эффузионной камере 0,1 и 0,2 *мм*. Вычисленные значения теплот сублимации не зависят от величины отверстия и воспроизводимы с точностью до 500 *кал*.

В табл. 1 приведены данные зависимости теплот сублимации ряда образцов цинка от условий приготовления кристаллов. Для теплоты сублимации крупнокристаллического цинка, полученного возгонкой в вакууме, найдено значение 30 000 *кал/г-атом*, достаточно хорошо согласующееся с данными, известными из литературы [2]. Это значение мы приняли за λ_∞, а величину $\Delta\lambda_{реальн}$ рассчитывали, исходя из соотношения

$$\Delta\lambda_{реальн} = \lambda_\infty - \lambda_{опыт}.$$

рассмотрения данных, приведенных в табл. 1, видно, что для наиболее ак-ных кристаллов цинковой пыли понижение теплоты сублимации достига-значения 10000—15000 *кал/г-атом*, ичем получение кристаллов с $\Delta\lambda =$ 10 000 не представляет особых удностей.

В табл. 2 приведены данные по висимости теплоты сублимации от ловий температурной обработки разца. Очевидно, что процессы, оисходящие при повышении темпе-туры, должны приводить к пони-нию $\Delta\lambda$, так как перестройке под-гаются в первую очередь части темы, содержащие менее прочные руктуры. Из рассмотрения данных, иведенных в табл. 2, видно, что окаливание образцов при темпера-рах ниже 250° С, не меняет теплоты блимации, но уже при 280° С рекри-ллизация протекает быстро, и зна-ния λ приближаются к λ_∞. Возмож-й причиной этого явления может ть то, что при температурах, изких к 250° С, по данным электроно-афических исследований [4], про-ходит рекристаллизация окиси цинка, покрывающей кристаллы цинка. и более низких температурах слой ZnO является плотным и имеет роение решетки металлического цинка. При T = 250° С окись цинка иобретает характерную для нее структуру. Можно полагать, что ста-лизирующее действие плотной и тонкой пленки окиси цинка существен-уменьшается после ее рекристаллизации.

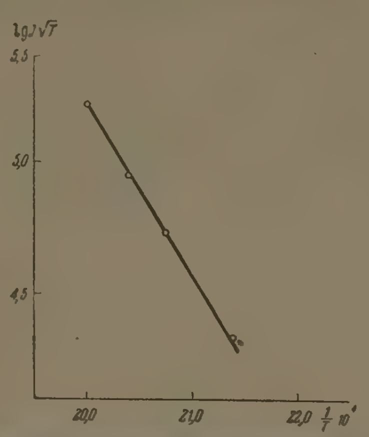


Рис. 4. Зависимость относительной упругости пара ($I\sqrt{T}$) сплавленной цинковой пыли от обратной температуры; λ = 30 000 *кал/г-атом*

Таблица 2

Влияние температуры прокаливания кристаллического цинка на его теплоту сублимации

(нумерация образцов в табл. 2 соответствует принятой для табл. 1)

Условия обработки кристаллов	λ *ккал/моль*
Цинковая пыль, исходный образец 2	15,0
Цинковая пыль после спекания при 280°С	30,0
Цинк — образец 4 исходный	20,0
Тот же образец, после спекания в атмосфере азота при 240°С в течение одного часа	20,0
Тот же образец, после спекания в атмосфере азота при 270°С в течение 1 часа	28,5
Цинк — образец 5 исходный	20,0
Тот же образец после спекания в вакууме 10^{-6} *мм* рт. ст. в течение 1 часа при 250°С	20,0
То же образец после спекания в вакууме 10^{-6} *мм* рт. ст. в течение 1 часа при 270°С	30,5
Цинковая проволока — образец 7	23,5
То же образец после прогрева в вакууме 10^{-6} *мм* рт. ст. в течение 1 часа при 280°С	30,5

В заключение выражаем свою признательность Л. Н. Горохову за д советов по методике масс-спектрометрического эксперимента.

ВЫВОДЫ

1. Методом масс-спектрометрического определения упругости па измерены теплоты сублимации различных образцов кристаллическо цинка.

2. Найдено, что в зависимости от условий получения кристалл теплота сублимации может меняться от 15 000 до 30 000 *кал г/атом*, прич после прокаливания образцов при температурах, превышающих 250 она всегда приближается к 30 000 *кал/моль*. Эти данные подтвержда предположения, сделанные одним из нас в работе [1].

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 11.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, 29, 1650, 1955.
2. Е. З. Винтайкин, П. Л. Грузин и С. Н. Федоров, Зав. лаб. 8 1955.
3. Leo Brewer, Chem. Rev., 52, 1, 1953.
4. Matyas, Casop. pestov. fys., 3, 186, № 2, 1953; РЖ. Хим., № 9, 15807, 19

A MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF THE HEAT OF SUBLIMATION OF CRYSTALS

I. ZINC

***O. M. Poltorak* and *G. P. Panasuk* (*Moscow*)**

Summary

In this work the heats of sublimation of various crystalline zinc specimens were det mined from mass-spectroscopic measurements of the vapor pressures.

It was found that depending upon the conditions of preparation of the crystals t heats of sublimation may vary from 15 000 to 30 000 *cal/mole*, all samples tending to t latter value on thermal treatment at temperatures above 250° C.

The data confirmed the assumtions made previously by one of us [1].

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

А. М. Маркевич и Л. Ф. Филиппова

Реакция окисления формальдегида давно привлекает внимание исследователей.

Известно, что формальдегид как промежуточный продукт образуется и окислении углеводородов, в частности метана, и играет при этом щественную роль.

А. Б. Налбандян [1] показал, что для фотохимической реакции окисления метана 400° CH_2O является первичным продуктом окисления. Более позднее исследова-е, проведенное с применением радиоактивного углерода [2], подтвердило этот вывод ля термической реакции, при 670° С. Тем самым была доказана последовательность дий в реакции окисления метана $CH_4 \rightarrow CH_2O \rightarrow CO$. Однако, как указывают Льюис Эльбе [3], естественно предположить, что формальдегид как химически активное единение должен неизбежно активно участвовать в общей цепной реакции окисле-я углеводородов.

Бон и Гарднер [4], изучая реакцию окисления метана, наблюдали постепенное на-пление CH_2O до некоторой постоянной величины и обратили внимание на связь между концентрацией и скоростью окисления CH_4. Роль CH_2O при окислении CH_4 была тально изучена в работе [5] и было показано, что CH_2O вступает в реакцию, дающую рожденные разветвления цепи по одному из следующих путей:

$$CH_2O + O_2 \nearrow CO + 2\dot{O}H$$
$$CH_2O + O_2 \searrow \dot{C}HO + H\dot{O}_2$$

Таким образом, исследование реакции окисления CH_2O имеет не только самостоя-льное значение, но должно служить более широким задачам, связанным с изучением акции окисления углеводородов.

Окислению CH_2O посвящено значительное число работ и предложено несколько зличных механизмов этой реакции. Основными продуктами реакции, как подтверж-ют все исследователи, являются CO и H_2O. В зависимости от условий опыта в про-ктах реакции содержатся также CO_2 и H_2. В ряде работ обнаружены промежуточ-е соединения — $HCOOH$ и перекиси. Так, авторы [4], исследуя реакцию в смеси $_2O-O_2$ при 275° С и давлении, близком к атмосферному, установили наличие в про-ктах реакции $HCOOH$, $HCOOOH$ и $(CH_2OH)_2O_2$. Хорнер и Стайл (6), изучая фотохи-ческую реакцию при температуре ~100° С, обнаружили $HCOOH$ и перекиси, при-а которых установлена не была. Эксфорд и Норриш [7] не упоминают о промежуточ-х продуктах. Спенс [8] в экспериментальных данных также не упоминает о проме-точных соединениях, но в предлагаемом им механизме реакции предполагает обра-вание $HCOOH$. Сноуден и Стайл [9] нашли незначительное количество $HCOOH$ и ды перекисей. Ванпее [10] предлагает механизм, в котором первичным перекисным единением предполагается пермуравьиная кислота, которая затем распадается, глав-м образом, по реакции $2CH_2O_3 \rightarrow 2CO + 2H_2O_2$. Однако экспериментально перекиси той работе не определялись. В недавней работе Ванпее [10], исследуя продукты реак-и, проведенной при 482° С, обнаружил перекисные соединения, которые на осно-нии элементарного анализа идентифицировал, как $(CH_2OH)_2O_2$ и в незначительном ко-честве $HCOOOH$. Шир [11] анализировал продукты реакции при помощи масс-спект-графа и установил присутствие $HCOOH$. Перекиси этим способом анализировать не алось. Однако автор при помощи стехиометрических расчетов приходит к выводу, что продуктах реакции должны присутствовать $HCOOOH$ и $(CH_2OH)_2O_2$.

Таким образом, различные авторы, пытаясь определить природу перекисных со-инений, приходят в большинстве к заключению, что таковыми являются диоксиметил-рекись $(CH_2OH)_2O_2$ и пермуравьиная кислота $HCOOOH$.

В настоящей работе мы попытались идентифицировать перекисн соединения, образующиеся при окислении CH_2O, и пришли к вывод что первичным перекисным соединением в наших условиях опыт является перекись водорода, и что образование диоксиметилперекиси ес вторичный процесс, который имел место главным образом вне реакцио ного сосуда в результате взаимодействия H_2O_2 и CH_2O.

Нами применялась струевая методика. Реакция изучалась в смесях CH_2O с во духом при атмосферном давлении и температуре порядка 500° С.

Принципиальная схема установки изображена на рис. 1. Воздух, проходя чер сосуд, заполненный гранулированным параформальдегидом, насыщался парами CH и поступал в реактор. Сосуд параформальдегидом был погр жен в водяной термостат. Эт метод позволял получать конце трацию CH_2O в струе воздуха 15% и более. Во избежание обр зования параформальдегида в коммуникации установки обогр вались электрическим током $\sim$ 100° С.

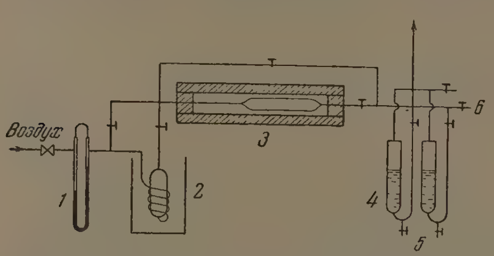


Рис. 1. Принципиальная схема установки: *1*—реометр; *2*—сосуд с гранулированным параформальдегидом в термостате; *3* — реакционный сосуд и электрическая печь; *4* — абсорбер, *5* — отборники для жидкости из абсорбера; *6*—отборники для газа

Реактор представлял собо кварцевую или стеклянную тру ку диаметром 30 *мм* и длин около 200 *мм*. Для обогре реактора служила электрическ печь с достаточной зоной пост янной температуры. Растворим продукты реакции и непрореа ровавший CH_2O улавливали водой в абсорбере при 5° С, полученный раствор подверга ся анализу на содержание CH_2O, перекиси и кислоты. В газовой фазе пос абсорбера определялись нерастворимые компоненты CO, CO_2 и H_2. Анализ CH_2O прово дился гидроксиламиновым методом. Перекиси определялись по реакции с KJ в кисл среде. Кислота определялась титрованием 0,1 *N* раствором едкого бария. Анализ CO CO_2 проводился по методу Б. П. Брунса, Г. Е. Брауде и Д. С. Циклиса [12].

Были получены следующие экспериментальные результаты.

Содержание перекиси в продуктах реакции в большой степени зависи не только от температуры и скорости потока газа, но также от состояни поверхности реакционного сосуда. Наибольшее количество перекис удается получить в новом сосуде в первый день работы. Это справедли и для стеклянных, и для кварцевых реакционных сосудов. В некоторы случаях содержание перекиси оказывается весьма значительным и дох дит до 27% по отношению к исходному CH_2O. Столь высокий выход пер киси в литературе не известен.

В качестве примера приведем один из наших опытов, проведенны при 510° С. Исходная смесь состояла из 97,4% воздуха и 2,6% CH_2O Скорость потока газовой смеси составляла 656 *мл/мин* (639 *мл/мин* воздуха 17 *мл/мин* CH_2O). Объем реакционного сосуда равнялся 120 *мл*. Время пр бывания в зоне реакции составляло $\sim$ 4 сек. В этих условиях в реакци вступало 74% исходного CH_2O. Остальные 26% не успевали прореаги ровать и поглощались в абсорбере. Анализ полученного в абсорбер раствора показал, что содержание перекиси и CH_2O в растворе составлял соответственно 0,22 и 0,21 *моль/л*. Отсюда получаем, что молярная дол выхода перекиси по отношению к исходному CH_2O равна $\sim$ 27%. Путе изменения режима опыта возможно получить в абсорбере раствор, котором содержание перекиси в несколько раз превышает содержа ние CH_2O.

Свежий раствор из абсорбера имел незначительную кислотность. Пр стоянии раствора или при его нагревании кислотность возрастала, а со держание перекисей и CH_2O падало. Нагревание раствора сопровожда

лось выделением водорода. Для полного разложения перекисей было достаточно кипятить раствор в течение 10—15 мин.

Если раствор прокипятить с обратным холодильником до полного разложения перекисей и затем по охлаждении оттитровать образовавшуюся кислоту, то:

если в исходном растворе молярное содержание формальдегида F и перекисей $П$ удовлетворяло условию $F > 2П$, после разложения перекисей найденное количество кислоты K близко отвечало равенству $K = 2П$;

если же в свежем исходном растворе $F < 2\,П$, то найденное после кипячения количество кислоты всегда оказывалось $K < 2П$. Однако если к такому свежему раствору добавить чистый раствор CH_2O и этим увеличить концентрацию последнего до $F > 2П$ и затем разложить перекиси кипячением, то найденное в этом случае количество кислоты опять близко удовлетворяло равенству $K = 2П$.

Как в одном, так и в другом случае оказывается, что разность концентраций CH_2O до и после кипячения близко соответствовала концентрации образовавшейся кислоты $F_0 - F_1 = \Delta F = K$. Так, в одном из опытов концентрации в свежем растворе и после кипячения соответственно составляли (в *моль/л*) $F_0 = 0{,}396$; $П_0 = 0{,}122$; $K_0 = 0{,}008$; $F_1 = 0{,}168$; $П_1 = 0$; $K_1 = 0{,}245$.

Отсюда получаем

$$\frac{\Delta K}{\Delta F} = \frac{0{,}237}{0{,}228} = 1{,}04; \qquad \frac{\Delta K}{\Delta П} = \frac{0{,}245 - 0{,}008}{0{,}122} = 1{,}94.$$

Природа кислоты, образующейся при кипячении исследуемого раствора, была установлена аналитически по реакции с ZnO. Полученные после выпаривания раствора кристаллы были сравнены с кристаллами формиата цинка и показали полную идентичность. Для того чтобы подтвердить, что полученные кристаллы являются именно солью муравьиной кислоты, навеска этих кристаллов в 0,1380 *г* была прокалена в струе воздуха до красного каления. При этом произошло полное разрушение соли до окиси цинка. Освободившийся углерод анализировался в виде CO_2 по методу [12]. В данном опыте было найдено 34,5 *мл* CO_2. Расчетное количество, считая на $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, должно составлять 32,4 *мл* CO_2.

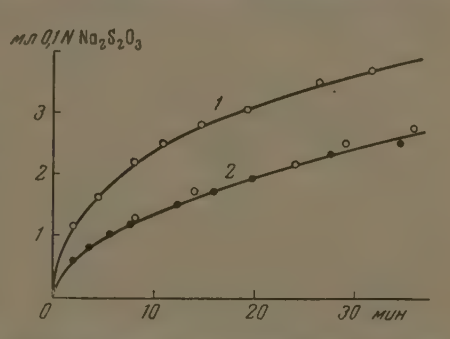


Рис. 2. Кинетика выделения йода: *1* — в свежем растворе; *2* — после выдержки в течение одного часа (светлые кружки) и двух часов (черные кружки)

Разница между найденной в опыте и расчетной величинами в 2,1 *мл* CO_2 может быть отнесена как за счет прямой ошибки, так, возможно, и за счет частичной потери кристаллизационной воды.

Исследование кинетики реакции перекисных соединений с KJ в кислой среде показало, что скорость выделения J_2 сильно зависит от времени, прошедшего после получения раствора в абсорбере до момента добавки в него KJ, и что раствор в какой-то мере «стареет». Выдержка раствора даже при температуре около 5° С заметно затормаживает реакцию с йодистым калием. Рис. 2 иллюстрирует кинетику выделения J_2 в свежеприготовленном растворе и в том же растворе после одно- и двухчасовой выдержек. Характерно, что дальнейшее, более чем в течение одного часа, старение раствора не показывает заметного снижения кинетики выделения J_2.

Повторение описанных выше опытов на искусственных смесях H_2O_2 и CH_2O, при близких концентрациях этих веществ, воспроизвело, вплоть до деталей, все указанные выше закономерности.

Элементарный баланс по углероду, поступающему в реактор в виде CH_2O и найденному в конечном газе после реактора в виде различных углеродсодержащих продуктов, представлен в таблице. Опыт проведен при 510° С, скорости потока газа 656 *мл/мин* и времени пребывания в реакционном сосуде 4 сек.

Баланс по углероду

До реакционного сосуда			После реакционного сосуда		
Соединение	Количество		Соединение	Количество	
	мл/мин	углерод, *мг/мин*		*мл/мин*	углерод, *мг/мин*
CH_2O	16,4	8,80	CH_2O	4,2	2,25
			CO	12,3	6,60
			CO_2	0,2	0,10
			HCOOH	0,1	0,05
			Перекись (считая на H_2O_2)	4,4	—
	Итого . .	8,80		Итого . .	9,00

В таблице указано количество исходного CH_2O углеродсодержащих продуктов и перекиси, выраженное в *мл/мин*, считая на газообразные вещества при нормальных условиях. Здесь же приведено отвечающее им содержание углерода в миллиграммах, ежеминутно поступающего и отводящегося из реактора.

Из таблицы видно, что, в соответствии с данными элементарного баланса, в продуктах не могут содержаться органические перекиси. Если допустить, например, что найденное количество перекиси отвечает HCOO-OH, то сумма углерода в правой части таблицы должна быть увеличена на 2,35 *мг/мин*, что соответствовало бы содержанию 4,4 *мл/мин* HCOOOH. Если же, как считают многие авторы, под перекисным соединением понимать $(CH_2OH)_2O_2$, то сумма углерода должна быть увеличена на 4,70 *мг/мин*. Таким образом, балансовый расчет исключает присутствие какой-либо органической перекиси.

Последний вывод может быть сделан не только на основании балансового расчета. Известно, что перекиси различного строения реагируют с KJ с различной скоростью. Чистая H_2O_2, например, полностью реагирует за 10—15 мин. Как указывает К. И. Иванов [13], низшие ацильные гидроперекиси и, в частности, HCOOOH выделяют йод из KJ быстрее, чем H_2O_2, а д'Анс и Фрей [14] сообщают, что реакция HCOOOH с KJ протекает мгновенно. Мы никогда не наблюдали столь быстрой реакции перекисей, образующихся при окислении формальдегида, с KJ. Напротив, в нашем случае кинетика выделения йода носит затяжной характер (рис. 2) и полностью заканчивается только через сутки, т. е. реакция идет значительно медленнее, чем с чистой H_2O_2. Для объяснения этого обстоятельства, которое, на первый взгляд, не согласуется с нашим утверждением об образовании H_2O_2, необходимо обратиться к работе Сердароглы [15]. Последний исследовал образование диоксиметилперекиси при взаимодействии H_2O_2 с CH_2O в водном растворе. Автор отмечает, что даже в слабых растворах H_2O_2 и CH_2O образуют диоксиметилперекись, которая была им выделена в кристаллическом состоянии, и указывает, что в кислой среде $(CH_2OH)_2O_2$ снова распадается на исходные компоненты. Автор [15]

сследовал также кинетику взаимодействия этого вещества с KJ и показал, что эта реакция при 20° С продолжается не менее 6 час. Таким образом, старение раствора и соответственно медленная реакция с KJ связаны менно с процессом образования $(CH_2OH)_2O_2$. Поэтому свежий раствор, котором реакция образования $(CH_2OH)_2O_2$ еще не успела полностью ройти, и значительная часть H_2O_2 находится в свободном состоянии, еагирует с KJ быстрее по сравнению со «старым» раствором, в котором еакция

$$H_2O_2 + 2CH_2O \rightarrow (CH_2OH)_2O_2 \qquad (1)$$

рактически закончилась. Стало быть, раствор стареет до определенного редела, и выдержка в течение 2 час. (в наших условиях) не усиливает тарение по сравнению с раствором одночасовой выдержки (рис. 2).

Отсюда следует также тот вывод, что в газовой фазе до поглощения в бсорбере H_2O_2 и CH_2O существуют порознь и что только незначительное оличество молекул, возможно, находится в виде комплекса $(CH_2OH)_2O_2$. противном случае мы не наблюдали бы старения раствора.

При нагревании или кипячении раствора имеет место необратимый аспад [16, 17]:

$$(CH_2OH)_2O_2 \rightarrow 2HCOOH + H_2, \qquad (2)$$

то приводит к полному уничтожению всех перекисных соединений. При том, в согласии с нашими экспериментальными данными, выделяется одород, и должны выполняться соотношения $K = 2\Pi$ и $\Delta F = \Delta K$. Естетвенно, что если в исходном растворе $F < 2\Pi$, то после кипячения $K < 2\Pi$, то также подтверждено экспериментальными данными и опытами с искуственными смесями.

Таким образом мы приходим к выводу, что первичным перекисным оединением в реакции окисления CH_2O, при высоких температурах $\sim 500°C$,) является H_2O_2 и что образование $(CH_2OH)_2O_2$ в наших усовиях возможно только как вторичный процесс, идущий главным бразом вне реактора. Возможно, что наблюдаемая нами в продуктах еакции в небольшом количестве $HCOOH$ может образовываться и в реакоре или в коммуникациях к абсорберу тем же путем, как это имеет есто в абсорбере, т. е. по реакциям (1) и (2).

Укажем также на работы Минкова с сотрудниками [18, 19], исследоавшими реакцию окисления CH_4 при 440—520° С. Авторы обнаружили продуктах реакции CH_2O и перекиси, концентрация которых была дного и того же порядка и составляла около 1% к исходному CH_4. Они становили, что перекиси не менее чем на 98% состояли из H_2O_2. В работе высказывается предположение, что H_2O_2 является продуктом окисления CH_2O.

В. Я. Штерн [20], обсуждая вопрос о механизме окисления CH_2O, предагает весьма вероятную цепную схему, включающую стадию образования перекисного радикала

$$\dot{C}HO + O_2 \rightarrow H-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-\dot{O} \end{matrix},$$

оторый подвергается распаду после предварительной изомеризации:

$$H-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-\dot{O} \end{matrix} \longrightarrow \dot{C}\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-O-H \end{matrix}$$

$$\dot{C}\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-O-H \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow CO + H\dot{O}_2 \\ \searrow CO_2 + \dot{O}H \end{matrix}$$

Автор отмечает, что нахождение в продуктах реакции H_2O_2 явилось бы хорошим подтверждением такой схемы.

Естественно, что образование H_2O_2 можно легко представить, как

$$H\dot{O}_2 + CH_2O \rightarrow H_2O_2 + H\dot{C}O.$$

В работе В. Я. Штерна отмечается также, что аналитические методы, применявшиеся ранее [4], являлись недостаточными для идентификации органических перекисей и что, возможно, найденная этими авторами HCOOOH, являлась в действительности перекисью водорода.

В связи с полученными результатами мы пытались исследовать роль перекиси водорода в реакции окисления CH_2O, имея в виду возможность образования $(CH_2OH)_2O_2$ в газовой фазе или прямое воздействие H_2O_2 на реакцию окисления CH_2O.

Опыты с добавками H_2O_2 проводились при атмосферном давлении в струе. В продуктах реакции всегда обнаруживались HCOOH и H_2, причем реакция между CH_2O и H_2O_2 протекала не только в реакторе, температура которого в этих опытах изменялась от 100 до 500° С, но и во всех остальных вспомогательных коммуникациях установки, температура в которых поддерживалась ~100° С. В связи с этим трудно было точно установить долю реакции, протекавшую в коммуникациях и в самом реакторе. Несмотря на это, удалось достаточно отчетливо показать, что при 105° С и времени пребывания газовой смеси в реакторе ~20—25 сек. реакция между CH_2O и H_2O_2 проходит почти нацело.

Например в этом опыте исходная концентрация H_2O_2 и CH_2O соответственно составляла 1,12 и 14,0 объемн. %. В газах после реакции найдено: H_2O_2 — 0,04% и HCOOH — 2,0%. В этих условиях приблизительно сохраняется соотношение $K = 2\Pi = \Delta F$.

С повышением температуры реакция между H_2O_2 и CH_2O затрудняется или совсем прекращается. Так, в другом опыте, при изменении температуры реактора от 130 до 450° С и времени пребывания 6—11 сек. содержание H_2O_2 в газах после реактора остается постоянным и равным 0,43%. При дальнейшем повышении температуры до 500° С содержание H_2O_2 падает, по-видимому, в результате ее термического распада, и это не сопровождается увеличением концентрации HCOOH.

Эти опыты указывают, что H_2O_2, которая является одним из продуктов окисления формальдегида, в наших условиях не оказывает воздействия на собственно реакцию окисления в области температур 130—450° С.

При низких температурах, близких к 100° С, вероятно, имеет место совершенно самостоятельный процесс, не имеющий отношения к реакции окисления и приводящий к образованию HCOOH. Можно предположить, что последняя реакция протекает аналогично реакции в растворах по схеме (1) и (2) с образованием $(CH_2OH)_2O_2$, как промежуточного продукта. При этом, если имеет место образование значительных количеств $(CH_2OH)_2O_2$ в газовой фазе, то этот последний процесс мог бы быть обнаружен по соответствующему изменению давления.

Поставленные с этой целью опыты, в которых газообразные CH_2O и H_2O_2 смешивались при 100° С, не показали изменения давления. Содержание реагентов в смеси составляло: CH_2O — 26,1 *мм*, H_2O_2—6,2 *мм* рт. ст.

Эти результаты не исключают того, что образование HCOOH идет по схемам (1) и (2). Они просто указывают, что образование больших количеств $(CH_2OH)_2O_2$ в газовой фазе не имеет места.

Очень вероятно, что этот процесс протекает только как гетерогенный между адсорбированными молекулами. С этой точки зрения становится понятным, почему реакция, идущая с большой скоростью при 100°С и приводящая к почти полному уничтожению H_2O_2, затормаживается и даже вовсе не идет при значительно более высоких температурах.

Мы выражаем глубокую благодарность проф. А. Б. Налбандяну за большой и неизменный интерес к работе и плодотворную дискуссию.

ВЫВОДЫ

Работа посвящена выяснению природы перекисей, образующихся при окислении формальдегида. Реакция изучалась струевым методом для смесей формальдегид — воздух при атмосферном давлении и температуре порядка 500°С. На основании данных элементарного баланса по углероду и кинетики взаимодействия перекиси с йодистым калием показано, что первичным перекисным соединением является перекись водорода, содержание которой в продуктах реакции составляет до 27% по отношению к исходному формальдегиду.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
16.VIII.1956

Примечание при корректуре. После того, как настоящая статья была направлена в редакцию, мы познакомились с работами Эгертона, Минкова и Салуджа [21], где авторами установлено образование H_2O_2 в продуктах медленного окисления метана. Однако образование H_2O_2 разумнее предполагать главным образом по реакции $\dot{H}O_2 + CH_2O$, а не путем $\dot{H}O_2 + CH_4$, как это предполагается в цитируемой работе. На это указывают не только наши данные, но также и тот факт, что сама кинетика накопления H_2O_2, полученная в работе [21], находится в явной связи с содержанием CH_2O. К этому же выводу приводит сопоставление скоростей элементарных реакций с учетом различных величин энергии связи С — Н в формальдегиде ($Q_{C-H} = 79$ *ккал*) и в метане ($Q_{C-H} = 101$ *ккал.*).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Налбандян, Журн. физ. химии, **22**, 1443, 1948, ДАН, **60**, 607, 1948.
2. И. Н. Антонова, В. А. Кузьмин, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 789, 1955.
3. B. Lewis a. G. von Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Cases, New York, 1951.
4. W. A. Bone a. J. B. Gardner, Proc. Roy. Soc., **A154**, 297, 1936.
5. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян, Журн. физ. химии, **30**, 798, 1956.
6. E. C. A. Horner a. D. W. G. Style, Trans. Farad. Soc., **50**, 1197, 1954.
7. D. W. E. Axford a. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., **192**, 518, 1948, Nature, **160**, 537, 1947.
8. R. Spence, Journ. Chem. Soc., 649, 1936.
9. F. F. Snowden a. D. W. G. Style, Trans. Farad. Soc., **35**, 426, 1939.
10. M. Vanpée, Bull. Soc. Chem. Belg. **62**, 285, 1953; C. R. **242**, 373, 1956.
11. M. D. Scheer, Fifth Symposium (international) on combustion, New Jork, 1955, стр. 435; Journ. Chem. Phys., **23**, 1357, 1955.
12. Б. П. Брунс, Г. Е. Брауде и Д. С. Циклис, Журн. аналит. химии, **2**, 294, 1947.
13. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостоптехиздат, Москва, 1949, стр. 66.
14. J. d'Ansa. W. Frey, Ber., **45**, 1845, 1912.
15. N. Serdaroglu, Zs. anorg. u. all. Chem., **272**, 163, 1953.
16. J. F. Wolker, Formaldehyde, New York, 1953.
17. A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Dresden u. Leipzig, 1931,
18. G. J. Minkoff a. K. C. Salooja, Fuel, **32**, 516, 1953.
19. H. Bruschweiler, G. I. Minkoff a. K. C. Salooja, Nature, **172**, 909, 1953.
20. В. Я. Штерн, Сборник, «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе», Изд-во АН СССР, М. 1955, стр. 37.
21. A. C. Egerton, G. J. Minkoff a. K. C. Salooja, Proc. Roy. Soc., **A235**, 158, 1956; Combustion a. Flame, **1**, 25, 1957.

THE FORMATION OF HYDROGEN PEROXIDE IN THE OXIDATION OF FORMALDEHYDE

A. M. Markevich **and** ***L. F. Filippova*** *(Moscow)*

Summary

This investigation was undertaken to elucidate the nature of the peroxides forming during oxidation of formaldehyde. The reaction was studied with the aid of a flow method employing formaldehyde-air mixtures at atmospheric pressure and temperatures of the order of 500° C.

Based on a study of the kinetics of reaction between the peroxide compounds formed and potassium iodide and on the elementary balance with respect to carbon, it was shown that the primary peroxide is hydrogen peroxide, the content of which in the reaction products amounts to 27% with respect to the initial formaldehyde.

О ТАУТОМЕРИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

V. СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФАНИЛАМИДОВ

Ю. Н. Шейнкер и И. К. Кузнецова

В предыдущей статье [1] были рассмотрены инфракрасные и ультрафиолетовые спектры и строение бензолсульфонамидов и сульфаниламидов ряда тиазола и тиадиазола, и было показано, что эти соединения имеют имидостроение в отличие от самих гетероциклических аминов или их ацетильных производных, существующих в аминоформе.

Поскольку этот факт представлял, по нашему мнению, существенный интерес, являясь подтверждением правильности перенесения закономерностей кислотно-основного равновесия на амино-иминную таутомерию, мы сочли целесообразным проверить, в какой степени он имеет место и для других гетероциклических сульфаниламидов, тем более что к числу этих соединений относятся широко известные химио-терапевтические препараты.

В соответствии с этим в настоящей работе при помощи инфракрасных, а в отдельных случаях и ультрафиолетовых, спектров, было изучено строение 2-сульфаниламидов пиридина и пиримидина, а также и некоторых сульфаниламидов алициклического ряда, применяющихся в качестве лекарственных препаратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Инфракрасные спектры поглощения были сняты при помощи регистрирующего инфракрасного спектрометра ИКС-11, ультрафиолетовые спектры — при помощи спектрофотометра СФ-4.

Методика измерений описана в предыдущих работах.

N-Метил-2-сульфанилимидо-1,2-дигидропиридин был получен метилированием 2-сульфаниламидопиридина диметилсульфатом в щелочной среде [2]. Т. пл. 225°.

2-Сульфанилметиламидопиридин получался метилированием 2-ацетиламинобензолсульфонамидопиридина диазометаном с последующим омылением ацетиламинной группы [3]. Т. пл. 86,5—87,5°.

Аналогичным образом при действии диазометана на 2-сульфаниламидопиримидин был получен 2-сульфанилметиламидопиримидин [4]. Т. пл. 187°.

N′-Ацетил-N′-метилсульфаниламид (т. пл. 98—100°) и N′-сульфанилил -N′-метилмочевина (т. пл. 178—180°) были получены метилированием N′-ацетилсульфаниламида (альбуцида) и соответственно сульфанилмочевины (уросульфана) диметилсульфатом в щелочной среде. Те же вещества получались и при метилировании диазометаном. Строение последних соединений было доказано получением из них при омылении раствором щелочи метиламида сульфаниловой кислоты с т. пл. 111—112°.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При сопоставлении инфракрасных спектров 2-сульфаниламидопиридина (сульфидина) и его метилированных по азоту ядра и по внекольцевому азоту производных (рис. 1) (все в кристаллическом состоянии) обнаруживается значительное сходство спектров самого сульфидина и его замещенного по азоту ядра производного и отличие их от спектра производного, метилированного в боковую цепь (так же как это было в исследованных ранее сульфаниламидах тиазола и тиодиазола [1]).

Инфракрасный спектр 2-сульфаниламидопиримидина (сульфазина) мы имели возможность сравнить лишь со спектром производного, метилиро-

занного по внекольцевому азоту (2-сульфанилметиламидопиримидина), как относительно легко доступного соединения. При этом было обнаружено значительное расхождение в спектрах этих двух соединений (рис. 2).

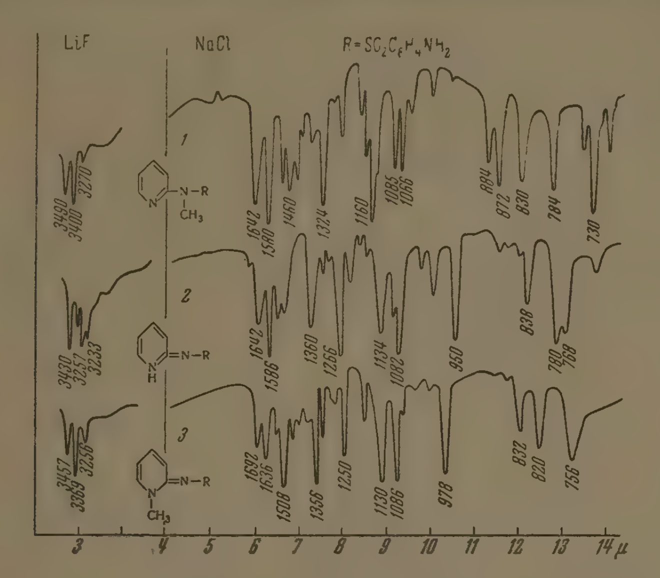


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения: *1* — 2-сульфанилметиламидопиридина; *2* — сульфидина (2-сульфанилимидо-1,2-дигидропиридина; *3*— N-метил-2-сульфанилимидо-1,2-дигидропиридина (все в кристаллическом состоянии)

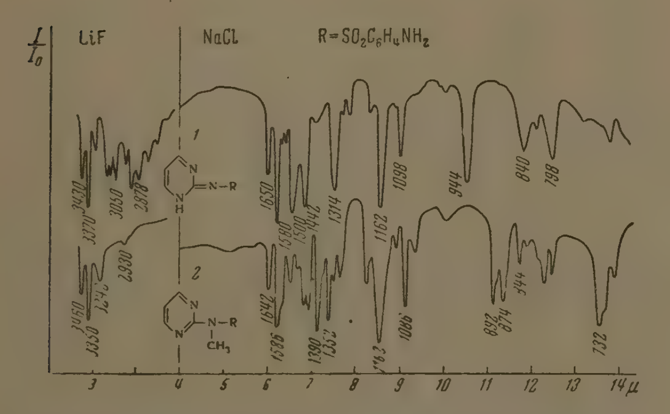


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения: *1*—сульфазина (2-сульфанилимидо-1,2-дигидропиримидина); *2*—2-сульфанилметиламидопиримидина (в кристаллическом состоянии)

Все это говорило в пользу имидостроения как сульфидина, так и сульфазина, однако, поскольку нам не удалось синтезировать второе модельное производное сульфазина (N-метил-2-сульфанилимид-1,2-дигидропиримидин), для этого сульфаниламида было желательным получение данных о его строении иным путем, без сопоставления с метильными про-

изводными. Это оказалось возможным при использовании тех закономерностей в спектрах, которые были обнаружены в предыдущей работе и получили дальнейшее подтверждение на материале настоящей статьи. В работе [1] было показано, что для сульфонамидов тиазола и тиодиазола наиболее четкое и закономерное отличие в спектрах амидо- и имидосоединений наблюдается в области 9,5—12 μ — для имидосоединений характерно наличие в спектрах полосы 925—950 *см*$^{-1}$ (обусловленной, по-видимому, группировкой $>N-\overset{|}{C}=N-SO_2-$, а для амидосоединений — полосы при 1020—1080 *см*$^{-1}$ и особенно при 850—880 *см*$^{-1}$ (видимо, обусловлены наличием системы $-N=\underset{|}{C}-\underset{|}{N}-SO_2-$). Из спектров сульфидина и его двух метильных производных, полученных в настоящей работе, следует, что и для сульфаниламидов ряда пиридина наблюдаются те же закономерности (рис. 1). 2-Сульфанилметиламидопиримидин, имея закрепленное амидостроение, показывает в спектре полосы 1080 *см*$^{-1}$ и 892 и 874 *см*$^{-1}$, при отсутствии полос при 920—960 *см*$^{-1}$, т. е. производные пиримидина также укладываются в отмеченную схему.

Таким образом, можно говорить об указанных особенностях в спектрах как общих для сульфонамидов разных гетероциклов и пользоваться этими данными для установления амидо- или имидоконфигурации этих соединений.

Приложение указанного критерия к 2-сульфаниламидопиримидину позволяет получить необходимое дополнительное подтверждение имидостроения этого соединения, поскольку в его спектре наблюдаются характерные особенности имидоконфигурации (полоса при 944 *см*$^{-1}$ и отсутствие полос при 850—890 *см*$^{-1}$ и 1020—1080 *см*$^{-1}$).

Таким образом, из полученных данных следует, что в ряду пиридина и пиримидина 2-сульфаниламиды в кристаллическом состоянии имеют имидостроение (I), (II) и являются производными 2-пиридонимина и 2-пиримидонимина.

$$\text{(кольцо пиридина, NH)}=N-SO_2-C_6H_4NH_2 \quad \text{I}; \qquad \text{(кольцо пиримидина, N, NH)}=N-SO_2-C_6H_4NH_2. \quad \text{II}$$

Несомненно, что, как и в рассмотренных нами ранее случаях, это обусловлено сильным ацидифицирующим влиянием SO_2 группы на амидную группу NH, в результате чего соотношение основных свойств внекольцевого и кольцевого атома азота в иминоформе изменяется в пользу последнего.

Однако кислотные или основные свойства амидной группы в подобных соединениях определяются не только воздействием сульфонилгруппы, но и в какой-то степени характером гетероцикла, связанного с амидной группой. Из данных о константах кислотной диссоциации различных сульфаниламидов [5, 6] следует, что минимальным «ацидифицирующим» действием из ряда гетероциклов обладает пиридиновый цикл (константа кислотной диссоциации 2-сульфаниламидопиридина минимальна в ряду констант гетероциклических сульфаниламидов).

В соответствии с этим можно было предполагать, что в 2-сульфаниламидопиридине тенденция к существованию в имидной таутомерной форме будет выражена слабее, чем в сульфаниламидах других гетероциклов.

Как уже отмечалось, это различие не удается наблюдать в кристаллическом состоянии, в котором 2-сульфаниламидопиридин, как и другие гетероциклические сульфаниламиды, имеет имидостроение. Оно почти не проявляется также и в водных растворах — как следует из данных ультрафиолетовых спектров (рис. 3) — вещество существует в основном в иминоформе (кривые для сульфаниламида и его метилированного по азоту ядра

роизводного весьма близки). Однако в спиртовых растворах (как это было оказано ранее Андьялом и Варбуртоном [3]) 2-сульфаниламидопиридин отличие от исследованных нами сульфаниламидов ряда тиазола и тиа-

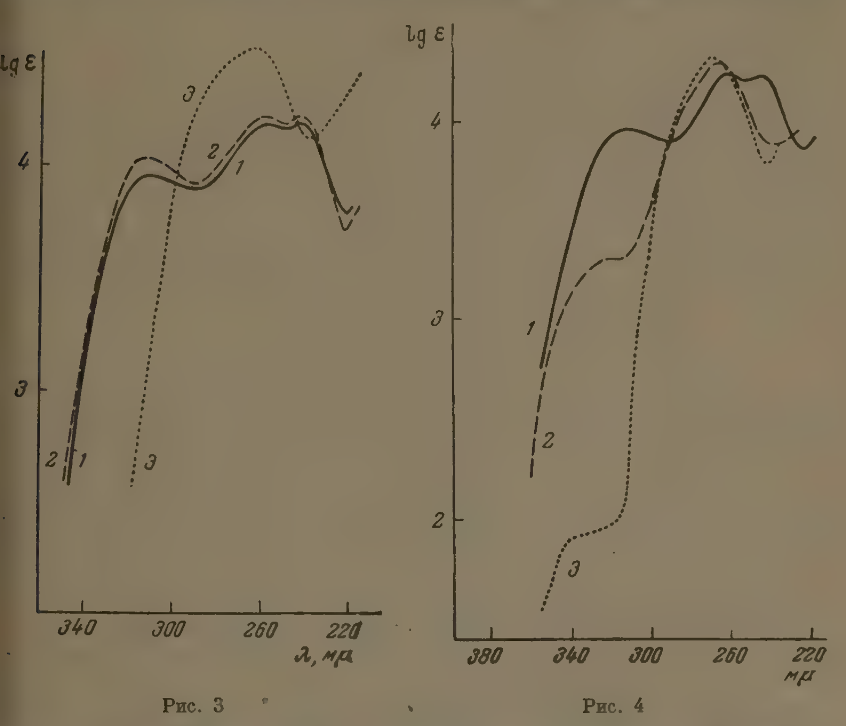


Рис. 3 Рис. 4

ис. 3. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1* — сульфидина; *2* — N-метил-2-ульфанилимидо-1,2-дигидропиридина; *3*—*2*-сульфанилметиламидопиридина (в водных растворах)

ис. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения сульфидина: *1* —в воде; *2* — в спирте; *3* — в диоксане

иазола [1] существует в виде смеси амидной и имидной таутомерных форм, в диоксановом растворе преобладающей становится амидоформа, содерание которой можно оценить примерно в 99% (рис. 4).

Следовательно, в случае сульфаниламидов пиридина мы имеем дело такой таутомерной системой, которая весьма близка к равновесию, и сли в определенных условиях (кристаллы, водные растворы) сдвинута сторону одной — имидной таутомерной формы, то при изменении услоий (например, растворителя) может сместиться в сторону преобладания ругой — амидной формы.

Высокие ацидифицирующие свойства сульфонильной группы SO_2, проявляющиеся, в частности, в способности сместить таутомерное равновесие оответствующих производных гетероциклических аминов в сторону иминоормы, навели нас на мысль о возможности использования этой группы ля смещения положения лактим-лактамного (и вообще амидо-иминольно-) таутомерного равновесия, которое в подавляющем большинстве слуаев практически нацело сдвинуто в сторону лактамной (или амидной) аутомерной формы [7] (исключения см. [8]).

Как уже указывалось [7, 9], такое положение амидо-иминольного аутомерного равновесия обусловлено значительно более низкой кислот-

ностью амидной таутомерной формы (III) (атом водорода находится при азоте) по сравнению с кислотностью иминольной формы (IV) (атом водорода при кислороде):

$$\underset{\text{III}}{-\underset{\mathrm{H}}{\mathrm{N}}-\overset{|}{\mathrm{C}}=\mathrm{O}} \rightleftarrows \underset{\text{IV}}{-\mathrm{N}=\overset{|}{\mathrm{C}}-\mathrm{OH}}.$$

Повышая кислотные свойства группы NH путем присоединения к ней сильной ацидифицирующей группы (типа сульфонильной), можно было

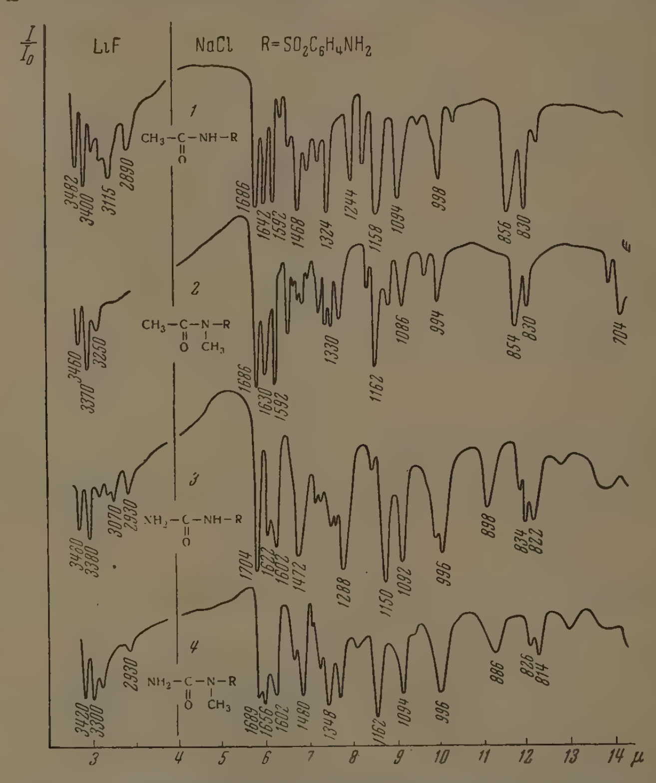


Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения: *1* — альбуцида (N^1-ацетилсульфаниламида); *2*—N′-ацетил-N′-метилсульфаниламида; *3* — уросульфана (сульфанилилмочевины); *4* — N′-сульфанилил-N′-метилмочевины (все в кристаллическом состоянии)

рассчитывать на возможность смещения равновесия в сторону лактимной (иминольной формы).

Такое присоединение сульфонилгруппы возможно или при включении ее в состав гетероциклического ядра с образованием соединений типа $\underbrace{SO_2 - NH - CO - R}$ или при раскрытии гетероцикла с образованием алициклических соединений типа $R_1 - SO_2 - NH - CO - R_2$. К соединениям первого типа относится, например, имид *о*-сульфобензойной кислоты (сахарин), данные о строении которого будут нами рассмотрены в специальном сообщении.

Второй случай включает, в частности, легко доступные соединения, известные в качестве химиотерапевтических препаратов — N′-ацетилсуль-

ниламид (альбуцид) (V) и сульфанилилмочевину (уросульфан) (VI):

$$H_2-C_6H_4-SO_2-NH-CO-CH_3 \quad V; \qquad NH_2C_6H_4-SO_2-NH-CO-NH_2 \quad VI$$

соответствии с приведенным выше рассмотрением можно было предполоить, что эти соединения существуют не в указанной форме амидов, а форме имидов, т. е. имеют строение VII и соответственно VIII.

$$NH_2C_6H_4SO_2-N=\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-CH_3 \quad VII; \qquad NH_2C_6H_4SO_2-N=\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-NH_2 \quad VIII$$

днако инфракрасные спектры показали, что такое предположение не правдывается. В спектрах обоих соединений (рис. 5) (в твердом кристалическом состоянии) имеются интенсивные карбонильные полосы (1686 1704 $см^{-1}$), наличие которых согласуется лишь со строением (V) и (VI); пектры сульфаниламидов близки по характеру к спектрам производных, стилированных по амидному азоту; наконец, положение полос в области ,5—12 μ также соответствует наличию группировки

$$=C-\underset{|}{N}-SO_2-,$$

. е. амидной конфигурации молекул.

Амидное строение эти соединения имеют и в растворах (спирт, диокан), так как в инфракрасных спектрах таких растворов сохраняются е же системы полос и, в частности, карбонильные полосы (1700 $см^{-1}$ этих условиях).

Таким образом, несмотря на сильное ацидифицирующее действие ульфонилгруппы, кислотные свойства группы NH возрастают не в такой тепени, чтобы амидные формы (V) и (VI) стали более сильными кислотами, чем имидные формы (VII) и (VIII).

В соответствии с этим вещества существуют как в кристаллическом остоянии, так и в растворах в менее кислой, амидной форме.

Полученные для последних соединений результаты представляют звестный интерес с точки зрения проблемы связи между бактериостатическим действием и химическим строением сульфаниламидов.

Существование альбуцида и уросульфана, обладающих активным бактериостатическим действием в амидной форме, показывает, что имидное троение, наблюдающееся в гетероциклических сульфаниламидах, не является обязательным и необходимым условием для проявления такого ействия. Об этом свидетельствует и достаточно высокая активность сульфаниламида (белого стрептоцида), который также не может обладать иминостроением.

ВЫВОДЫ

При изучении строения некоторых сульфаниламидов при помощи инфракрасных и ультрафиолетовых спектров показано:

1. 2-Сульфаниламиды пиридина и пиримидина в кристаллическом состоянии существуют в форме имидосоединений.

2. В водных растворах 2-сульфаниламидопиридин в основном имеет имидостроение, в спиртовых растворах наряду с имидоформой в значительных количествах содержится и амидоформа, в диоксановых растворах последняя форма является преобладающей.

3. Сульфаниламиды алициклического ряда (сульфанилилацетамид, сульфанилилмочевина) имеют как в кристаллическом состоянии, так и в растворах амидное строение.

4. Полученные данные находятся в соответствии с представлениями о кислотно-основном характере амидо-имидного таутомерного равновесия.

5. Бактериостатическая активность сульфаниламидных препаратов не может быть связана с имидным строением их молекул.

Всесоюзный научно-исследовательский
Химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе
Москва

Поступила
21.VII 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Шейнкер, И. Я. Постовский, Н. М. Воронина и В. К Кушкин, Журн. физ. химии, 31, 1745, 1957.
2. R. Schepherd, A. Bratton, K. Blanchard, Journ. Amer. Chem Soc., 64, 2532, 1942.
3. S. Angyal, W. Varburton, Austr. Journ. Sci. Res., A4, 93, 1951.
4. R. Shepherd, J. Englisch, Journ. Org. Chem., 12, 446, 1947.
5. C. Fax, H. Rose, Proc. Soc. Exper. Biol. Med., 50, 142, 1942.
6. A. Willi, W. Meier, Helv. Chim. Acta, 39, 54, 1956.
7. Ю. Н. Шейнкер и Ю. И. Померанцев, Журн. физ. химии, 30, 7 1956.
8. Ю. Н. Шейнкер, Т. В. Гортинская и Т. П. Сычева, Жур физ. химии, 30, 599, 1956.

ON THE TAUTOMERISM OF SOME HETEROCYCLIC DERIVATIVES

V. THE ADSORPTION SPECTRA AND THE STRUCTURES OF CERTAIN SULFANYLAMIDES

***Yu. N. Sheinker* and *I. K. Kuznetsova* (*Moscow*)**

Summary

From studies of the infra-red and ultra-violet absorption spectra of certain sulfany amides inferences were made as to their structures under various conditions.

In the crystalline state 2-sulfanylamidopyridine and 2-sulfanylamidopyrimidin exist in the form of imido compounds. In aqueous solution 2-sulfanylamidopyridine ha predominantly an imido structure; in alcohol solutions besides the imido there are conside rable quantities of the amino form; this latter is the predominant one in dioxane solution.

The sulfanylamides investigated of the alicyclic series (sulfanylacetamide, sulfany urea) both in the crystalline state as well as in solutions have an amide structure.

The results obtained are in harmony with acid-base character conceptions on th amide-imide tautomeric equilibrium.

It follows from the data that the bacteriostatic activity of the sulfanylamide prepara tions can not be connected with the imide structure of their molecules.

ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ИОНИЗАЦИИ В ПЛАМЕНАХ

В. С. Россихин и Н. А. Нестерко

Давно установлено, что пламя является проводником электричества, разряд через пламя аналогичен несамостоятельному разряду в холодных ионизованных газах. Однако как экспериментальные [1], так и теоретические исследования электропроводности пламени сопряжены с гораздо большими трудностями, чем исследования несамостоятельной проводимости в холодных газах. Эти трудности связаны с тем, что наряду с высокой температурой газов пламени в последнем идет ряд параллельных физико-химических процессов, сопровождающихся образованием большого количества промежуточных продуктов. Каждый процесс следует своему закону и имеет свое отдельное состояние равновесия (радиационное и ионизационное равновесие, химическое равновесие и т. д.). Кроме того, к процессам, идущим в объеме пламени, добавляются также процессы, идущие на поверхности электродов.

Таким образом, разряд в пламени является самым сложным из всех других типов несамостоятельных разрядов в газах.

Этим объясняется тот факт, что результаты первоначальных многочисленных исследований электропроводности пламени находились не только количественно, но и качественно в грубом противоречии друг с другом.

Так, например, Туфт и Штарк [1], исследуя зависимость величины тока проводимости пламени от напряжения, не получили характерную для несамостоятельной проводимости статическую вольт-амперную характеристику. Сила тока через пламя непрерывно возрастала с увеличением напряжения. Отсутствие тока насыщения, по мнению указанных авторов, вызвано тем, что еще до достижения напряжения, соответствующего току насыщения, возникает ударная ионизация, благодаря которой и наблюдается непрерывный рост тока с увеличением напряжения.

Этот результат и вывод находятся в явном противоречии с результатами более поздних исследований [2].

Более подробные исследования вопроса о существовании тока насыщения в пламени были проведены В. С. Россихиным, А. К. Протопоповым и И. Л. Цикорой [3]. Этими авторами были получены кривые зависимости силы тока через внутренний конус ацетилено-воздушного пламени различных концентраций C_2H_2 от прикладываемого к горелке — конденсатору напряжения. Полученные кривые аналогичны вольт-амперным кривым для несамостоятельного разряда в газах. Хорошо выраженный ток насыщения наблюдался в этих опытах лишь для пламен с большим содержанием ацетилена по отношению к воздуху, но поскольку величина тока проводимости исследовалась в узком интервале напряжений (от 20 до 230 V), то вольт-амперные характеристики для более бедных смесей, обладающих высокой проводимостью, не были доведены до насыщения.

Ударная ионизация, благодаря которой, по мнению Туфта и Штарка, наблюдается непрерывный рост тока от напряжения, должна сопровождаться резким скачком тока, его не наблюдалось в их же опытах. Непрерывный рост тока в их опытах вызван другими факторами: термоэмиссией заряженных частиц с электродов, благодаря сильному разогреву последних, присутствием в пламени (коптящем) частиц сажи, которые при наложении электрического поля образуют цепочку, замыкающую электроды.

Отсутствие тока насыщения наблюдалось и в опытах авторов [3] при непрерывных замерах тока (без периодического охлаждения электродов путем тушения пламени) и для коптящих пламен (концентрации C_2H_2 20% и выше).

Наличие тока насыщения в пламени дает возможность определить весьма важную для изучения электрических свойств пламени величину — интенсивность ионизации, т. е. количество заряженных частиц, образующихся в единице объема пламени в секунду.

Целью настоящей работы является измерение интенсивности ионизации в ацетилено-воздушных и ацетилено-кислородных стационарных пламенах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка и метод измерения. Для избежания процессов, связанных с длительным пребыванием электродов в пламени (нагревание электродов и термоэмиссия, образование цепочек частиц сажи), нами было сконструировно приспособление, при помощи которого электроды вводились в соприкосновение с пламенем. Время соприкосновения электродов с пламенем составляло $1{,}2\cdot10^{-2}$ сек.

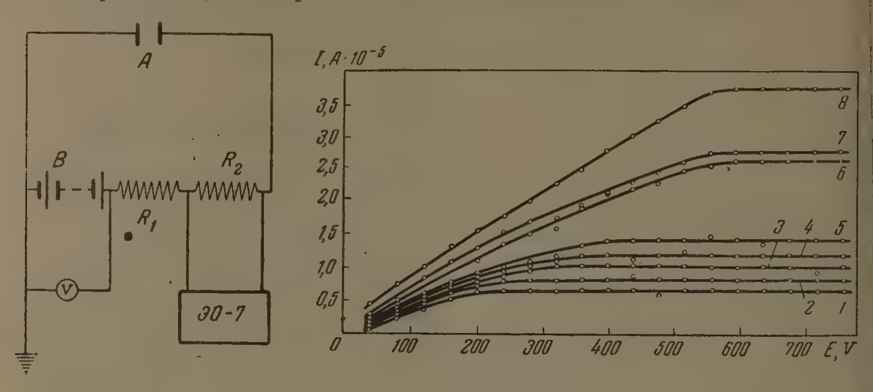


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Схема установки: A — подвижные электроды из никелевых пластинок 5×7 *мм*; R_1 и R_2 — сопротивления соответственно 8,73 и 1,9 kΩ; V — вольтметр, B — батарея сухих элементов

Рис. 2. Вольт-амперные характеристики ацетилено-воздушных смесей: *1*—20; *2*—18, *3*—6; *4*—16; *5*—14; *6*—8; *7*—12 и 8—10% ацетилена

На рис. 1 дана схема установки для измерения тока через пламя. Падение напряжения, приходящееся на сопротивление R_2, при замыкании цепи пламенем, снималось на входы вертикального усиления электронного осциллографа ЭО-7. Отсчеты брались по вертикальному смещению светящегося пятна осциллографа, которые легко переводились в ток после предварительной градуировки по току шкалы осциллографа при заданном усилении.

Ацетилено-воздушная газовая смесь различной концентрации приготовлялась в газосмесителе с насыщенным водным раствором поваренной соли, откуда по принципу сообщающихся сосудов подавалась в горелку, представляющую собой фарфоровую трубку диаметром 2 *мм*, помещенную между электродами A.

Нами была измерена электропроводность внутреннего конуса чистого пламени для предварительно смешанных ацетилено-воздушных смесей различных концентраций (от 6 до 20 объемн. %) при атмосферном давлении.

При построении вольт-амперных характеристик для ацетилено-кислородных пламен использовалась обычная газосварочная горелка, на верхний конец которой надевался змеевик из тонкостенной металлической трубки малого диаметра, по которому пропускалась холодная проточная вода и тем самым не допускалось нагревание горелки. Подача газа в горелку осуществлялась из баллонов через редукторы. Концентрация смеси определялась по скорости расхода газа в единицу времени, измеряемой газовым счетчиком.

Вольт-амперные характеристики для внутреннего конуса ацетиленовых пламен. Вольт-амперные характеристики для внутреннего конуса ацетилено-воздушных смесей 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 и 20% концентраций приведены на рис. 2. Из кривых рис. 2 видно, что максимум тока насыщения приходится на 10% смесь. 8 % смесь по проводимости близка к 12% смеси, ток насыщения 8% смеси несколько меньше величины тока насыщения для 12% смеси. Бедная 6% смесь по электропроводимости близка к 16—18% смесям. Минимальное напряжение, при котором наблюдается ток насыщения, соответствует богатым смесям (18—20%), тогда как для более электропроводных смесей (8—12%) насыщение наблюдается при более высоких напряжениях.

Интервал напряжений от начала насыщения до пробоя больший для менее электропроводных смесей, чем для смесей, обладающих большей проводимостью.

Ацетилено-кислородные пламена, по сравнению с ацетилено-воздушными, характеризуются большей электропроводностью, величина тока насыщения (10^{-4} А) для этих пламен примерно на порядок выше величины тока насыщения (10^{-5} А) для ацетилено-воздушных пламен. Для ацетилено-кислородных пламен интервал напряжений, при которых наблюдается ток насыщения, меньший, чем для ацетилено-воздушных пламен.

Интенсивность (скорость) ионизации в зоне реакции ацетиленовых пламен. Полученные значения тока насыщения для внутреннего конуса ацетилено-воздушных и ацетилено-кислородных смесей позволили вычислить интенсивность ионизации q в зоне реакции пламени. Согласно теории несамостоятельной проводимости газов интенсивность ионизации $q = I_{н}/eV$, где V — объем зоны реакции пламени, заключенный между электродами, e — заряд одновалентного иона, равный $1{,}59 \cdot 10^{-19}$ кулона. Для вычисления объема V необходимо знать толщину реакционной зоны в ацетилено-воздушном пламени при атмосферном давлении, точное значение которой нам не известно. Для тех углеводородо-воздушных пламен, для которых известна толщина зоны реакции, значение ее, по данным различных авторов, часто является неоднозначным. Так, например, при атмосферном давлении толщина зоны реакции для пропано-воздушного пламени равна приблизительно 1 *мм* [4]; для *н*-бутано-воздушного пламени, по данным [5], равна $8 \cdot 10^{-2}$ *см* и по данным [6] $2 \cdot 10^{-2}$ *см*. Принимая толщину зоны реакции для ацетилено-воздушного пламени приблизительно равной $2 \cdot 10^{-2}$ *см*, мы находим, что в условиях наших опытов объем V зоны будет равен $5{,}65 \cdot 10^{-3}$ *см*^{3}. Тогда, например, для 12% ацетилено-воздушной смеси, для которой величина тока насыщения $I_{н} = 2{,}6 \cdot 10^{-5}$ А, $q = 2{,}9 \cdot 10^{16}$ *см*$^{-3}$ · *сек*$^{-1}$. Результаты вычисления интенсивности ионизации для ацетилено-воздушных пламен приведены ниже в таблице.

Там же приведена интенсивность ионизации в зоне реакции ацетилено-кислородных пламен, при вычислении которой толщина зоны реакции была принята равной $2 \cdot 10^{-3}$ *см* [7] и объем V зоны был равен $6{,}28 \cdot 10^{-4}$ *см*^{3}.

Ацетилено-воздушное пламя			Ацетилено-кислородное пламя		
Концентрация C_2H_2, %	$I_{н}$	q, *см*$^{-3}$·*сек*$^{-1}$	Концентрация C_2H_2 по отношению к кислороду, %	$I_{н}$	q, *см*$^{-3}$·*сек*$^{-1}$
6	$0{,}98 \cdot 10^{-5}$	$1{,}09 \cdot 10^{16}$	14	$5{,}8 \cdot 10^{-4}$	$5{,}81 \cdot 10^{18}$
8	$2{,}62 \cdot 10^{-5}$	$2{,}91 \cdot 10^{16}$	23,2	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}80 \cdot 10^{18}$
10	$3{,}75 \cdot 10^{-5}$	$4{,}17 \cdot 10^{16}$	29,6	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2{,}00 \cdot 10^{18}$
12	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$	$2{,}9 \cdot 10^{16}$	36,2	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}80 \cdot 10^{18}$
14	$1{,}38 \cdot 10^{-5}$	$1{,}54 \cdot 10^{16}$	47,8	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}30 \cdot 10^{18}$
16	$1{,}15 \cdot 10^{-5}$	$1{,}28 \cdot 10^{16}$	67,2	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}00 \cdot 10^{18}$
18	$0{,}77 \cdot 10^{-5}$	$8{,}56 \cdot 10^{15}$			
20	$0{,}61 \cdot 10^{-5}$	$6{,}79 \cdot 10^{15}$			

Как видно из таблицы, интенсивность ионизации в зоне реакции ацетилено-кислородных пламен по порядку величины равна 10^{18}. Для ацетилено-воздушных пламен, в зависимости от состава смеси, интенсивность ионизации в зоне реакции пламени равна 10^{15}—10^{16}.

Достаточно высокая по порядку величины интенсивность ионизации в зоне реакции ацетилено-воздушного пламени говорит о нетермическом характере ионизации в зоне реакции. Подтверждением этому может служить температурный ход (рис. 3) в зависимости от состава смеси, измеренный методом обращения D-линии Na в области пламени несколько выше внутреннего конуса, где наблюдается максимум температуры. Хотя эти температуры относятся к внешнему конусу, где существует термодинамическое равновесие, и не могут характеризовать процесс ионизации в зоне реакции пламени, где такое равновесие отсутствует, но тем не менее показательно, что максимум тока ионизации и температуры приходится на различные ацетилено-воздушные смеси (соответственно, на 10% и 13% смеси). Таким образом, высокая интенсивность ионизации в зоне реакции пламени вызвана, по-видимому, процессами, связанными с происходящими в зоне химическими реакциями.

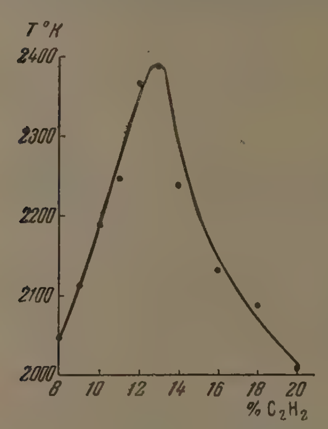


Рис. 3. Изменение температуры пламени с концентрацией

Точность пересчета тока насыщения на интенсивность ионизации зависит от точности измерения толщины зоны реакции и величины тока насыщения. Использованный нами метод измерения тока насыщения допускает ошибку измерения, составляющую приблизительно 1%.

Нам не известны работы, относящиеся к непосредственному определению интенсивности ионизации в пламени, в частности в его зоне реакции. Работа [8] посвящена определению подвижности положительных ионов в пламени. Однако в ней содержатся результаты измерения тока проводимости, величины падения потенциала в прикатодном слое и размеров последнего (воспроизведенные также в работе [9]), по которым может быть рассчитана интенсивность ионизации во внешнем конусе чистого и солесодержащего пламени бунзеновского типа (смесь природного газа и воздуха). Результаты измерения интенсивности ионизации в зоне реакции пламени не могут быть сопоставлены с данными [8], поскольку они относятся к различным частям пламени.

ВЫВОДЫ

1. Установлено наличие тока насыщения в стационарных предварительно смешанных ацетиленовых пламенах.

2. Определена интенсивность ионизации в зоне реакции пламени равная по порядку величины 10^{18} для ацетилено-кислородных и 10^{15}—10^{16} $см^{-3} \cdot сек^{-1}$, в зависимости от состава смеси, для ацетилено-воздушных пламен.

Днепропетровский государственный университет имени 300-летия воссоединения Украины с Россией

Поступила 7.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. F. L. Tufts u. J. Stark, Phys. Zs. B.5, S. 248, 1904.
2. А. Э. Малиновский и Ф. А. Лавров, Журн. физ. химии, 2, 530, 1931.
3. В. С. Россихин, А. К. Протопопов и И. Л. Цикора, Науч. зап. Днепропетровского гос. ун-та, 34, 19, 1948.
4. G. Dixon a. M. J. Wilson, Trans. Farad. Soc., 47, 1106, 1951.

H. F. Calcote, Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, Wisconsin, 1949, 245.
A. G. Gaydon a. H. G. Wolfhard, Flames. Their. structure, radiation and temperature, London, Chapmann and Hall, 1953.
A. G. Gaydon a. H. G. Wolfhard, Proc. Roy. Soc., 201, 561, 1950.
H. E. Banta, Phys. Rev., 33, 211, 1929.
H. A. Wilson, Rev. Mod. Phys., 3, 156, 1931.

MEASUREMENT OF IONIZATION INTENSITY IN FLAMES

V. S. Rossikhin **and** ***N. A. Nesterko*** *(Dnepropetrovsk)*

Summary

A method has been developed for measuring the ionization intensity in the reaction one of a flame by means of the saturation current. From the values of the latter the ioniation intensities were determined in the reaction zone of acetylene-air and acetyleneoxygen flames.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЙОДА НА СВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Л. А. Медведева и Я. М. Колотыркин

В ряде работ было установлено [1—7], что анионы электролита, не принимающие непосредственного участия в электролитическом выделении водорода, могут оказывать существенное влияние на скорость этой реакции в результате адсорбции их поверхностью электродного металла. При этом было показано, что в зависимости от природы электродного металла адсорбция анионов может вызывать как понижение [1], так и повышение перенапряжения этой реакции [3].

С целью выяснения механизма этого влияния проведено измерение адсорбции ионов йода на свинцовом электроде в кислых растворах с использованием метода радиоактивных изотопов.

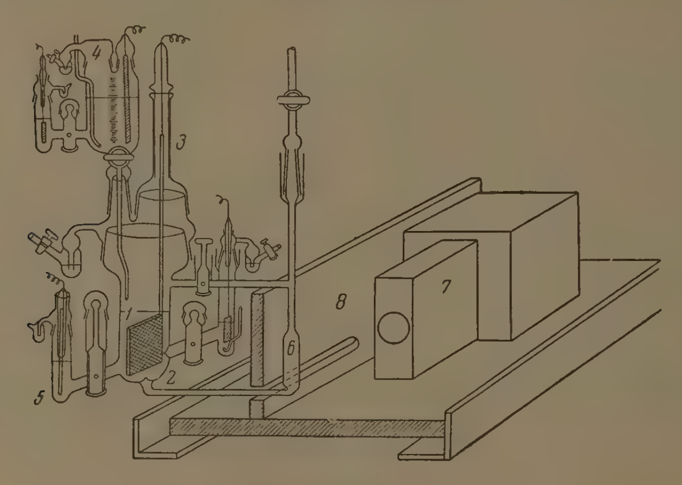


Рис. 1

Измерения проводились на губчатых электродах с сильно развитой поверхностью. Способ приготовления таких электродов описан ранее [8].

В радиохимических опытах величина адсорбции определялась по изменению активности раствора. Радиохимические и поляризационные измерения проводились в приборе, схематическое изображение которого приведено на рис. 1.

Испытуемый губчатый электрод *1* помещался в центральной части ячейки *2*. Подвод тока осуществлялся посредством платиновой проволоки, впаянной в пробку цилиндрического шлифа *3*. Длина этого шлифа и высота ячейки были достаточными для того, чтобы удалять электрод из раствора, не вынося его из прибора, и, следовательно, не приводя в соприкосновение с воздухом. Верхняя часть прибора *4* служила для предварительной очистки раствора и насыщения его водородом.

Перед началом адсорбционных измерений электрод продолжительное время поляризовался в 1,0 *N* растворе H_2SO_4 катодным током плотностью $1 \cdot 10^{-3}$ А/*см*²*. Вспо-

* На видимую поверхность.

могательным электродом при этом служила платиновая жесть, помещавшаяся в ячейке 5. После этого электрод поднимался над раствором, а раствор кислоты заменялся на новую порцию, содержавшую известное количество KJ, помеченное радиоактивным изотопом J^{131}.

Для определения активности часть испытуемого раствора переводилась в ампулу 6, объем которой равнялся 3 *см³*. Измерения проводились при помощи торцевого счетчика ГС-20, который помещался в свинцовой камере 7, неподвижно укрепленной на деревянной подставке. По направляющим деревянная подставка могла свободно перемещаться только в направлении к ампуле и обратно, что обеспечивало постоянство геометрического расположения счетчика по отношению к ампуле. Слева от счетчика к подставке прикреплялась свинцовая пластинка 8 толщиной *12 мм*, которая, двигаясь вместе со счетчиком, практически полностью изолировала его от излучения, исходившего из основной части раствора.

Активность раствора определялась вначале до введения в него электрода, а затем через определенные промежутки времени после его введения. Измерения продолжались вплоть до установления адсорбционного равновесия в системе. Все опыты проводились в атмосфере тщательно очищенного водорода, давление которого использовалось также для наполнения и последующего освобождения ампулы 6 от раствора. Потенциал электрода измерялся обычным компенсационным методом; в качестве электрода сравнения применялась платинированная платиновая жесть в растворе той же кислоты, насыщенным водородом. Опыты проводились при 20° C в 1,0 *N* растворе H_2SO_4, содержащем различные количества KJ.

Истинная поверхность электродов определялась по величине емкости двойного электрического слоя, которая, в свою очередь, находилась из данных спада перенапряжения после выключения поляризующего катодного тока [9].

Было проведено две серии опытов. В первой серии были определены величины адсорбции и скорости достижения стационарного заполнения поверхности адсорбированными ионами в растворах с различными концентрациями KJ при соответствующих стационарных потенциалах, т. е. без наложения на электрод внешней поляризации.

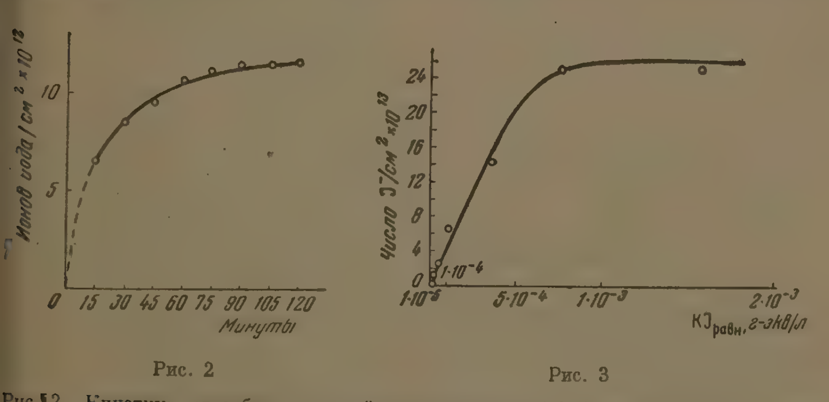


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Кинетика адсорбции ионов йода на свинце в 1,0 *N* растворе H_2SO_4, содержащем $5 \cdot 10^{-5}$ *г-экв/л* KJ

Рис. 3. Изотерма адсорбции ионов J^- на свинце при 20°C

Пересчитанные соответствующим образом результаты этих опытов приведены на рис. 2 и 3 и в табл. 1, в которой *c* — концентрация KJ в *г-экв/л*; *V* — объем раствора в *см³*; *s* — истинная поверхность электрода в *см²*; Г — величина адсорбции в процентах от начального содержания KJ в растворе; *N* — количество ионов йода, адсорбированных на 1 *см²* поверхности; α — заполнение поверхности в процентах от монослоя; φ — потенциал электрода в вольтах, относительно потенциала обратимого водородного электрода в том же растворе.

Первое время после погружения электрода в раствор величина адсорбции возрастала довольно быстро, однако затем постепенно приближалась к своему предельному значению (рис. 2).

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, с повышением концентрации KJ от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ *N* количество ионов йода, адсорбиро-

Таблица 1

c	V	$s \cdot 10^{-4}$	Г	$N \cdot 10^{-13}$	α	φ
$1 \cdot 10^{-5}$	12,9	1,40	43,4	0,24	0,37	—0,260
$5 \cdot 10^{-5}$	12,8	1,37	48,3	1,35	2,10	—0,260
$1 \cdot 10^{-4}$	12,2	1,20	44,0	2,68	4,10	—0,260
$2 \cdot 10^{-4}$	12,5	0,9	39,0	6,50	10,00	—0,260
$5 \cdot 10^{-4}$	20,0	1,4	29,0	14,10	21,70	—0,260
$1 \cdot 10^{-3}$	20,0	1,15	24,5	25,00	38,50	—0,260
$2 \cdot 10^{-3}$	13	1,3	21,0	25,00	38,5	—0,275

ванных на 1 $см^2$ поверхности электрода, увеличивается от $0{,}24 \cdot 10^{13}$ до $25 \cdot 10^{13}$, что соответствует повышению степени заполнения поверхности от 0,37 до 38,5% от монослоя. При концентрации $KJ < 1 \cdot 10^{-3}\,N$ между величиной предельной адсорбции и содержанием ионов йода в растворе имеет место зависимость, близкая к линейной. Однако при более высоких концентрациях наблюдается отклонение от такой зависимости, вызванное, по-видимому, постепенным насыщением поверхности свинца адсорбированными ионами йода* (рис. 3)

Во второй серии опытов были измерены величины адсорбции при различных потенциалах электрода. Потенциал менялся за счет поляризации электрода внешним током различной величины. Результаты этих опытов суммированы в табл. 2 и на рис. 4.

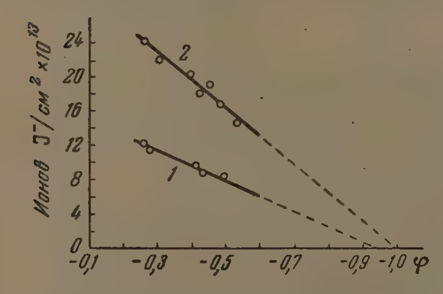


Рис. 4. Зависимость адсорбции ионов J^- от потенциала на свинце для различных исходных концентраций KJ: *1* — 1,0 N $H_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-4}$ *г-экв/л* KJ; *2* — 1,0 · 10N $H_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ *г-экв/л* KJ

Проведенные измерения показали, что величина адсорбции ионов йода на свинце является функцией потенциала. Смещение потенциала в сторону положительных значений вызывает увеличение степени покрытия поверхности адсорбированными ионами йода. Как видно из рис. 4, для исследованной нами области поляризаций и концентраций экспериментальные данные, выражающие зависимость величины адсорбции от потенциала, при постоянной исходной концентрации KJ, хорошо укладываются на прямую линию, наклон которой $\partial N/\partial \varphi$ имеет тем более высокое значение, чем выше концентрация KJ в исходном растворе.

Если предположить, что линейная зависимость между величиной адсорбции и потенциалом сохранятся также в области малых заполнений, то адсорбция ионов йода на свинце в растворах с концентрацией KJ, равной $5 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-3}\,N$, должна начинаться при потенциалах, равных соответственно —0,940 и 1,00 V. Учитывая различие в концентрациях, следует признать, что эти значения находятся в хорошем соответствии с величиной потенциала, соответствующего началу адсорбции ионов йода на свинце из раствора 1,0 N H_2SO_4 + 0,1 N KJ, определенного по резуль-

* Необходимо иметь в виду, что результаты, относящиеся к раствору с 0,002 N концентрацией KJ, не могут служить основанием для такого вывода, поскольку они относятся к потенциалу, лежащему на 15 mV отрицательнее потенциала электрода в других исследованных растворах.

атам измерения дифференциальной емкости [7] и перенапряжения водо-
юда [6] и равного —1,140 V (в той же шкале).

Так как точка нулевого заряда свинцового электрода соответствует потенциалу —0,690 V [10], полученные нами данные показывают, что специфическая адсорбция ионов йода на свинцовом электроде начинается при потенциалах, соответствующих заметному отрицательному заряду его поверхности.

Таблица 2

$c = 5 \cdot 10^{-4}$ N		$c = 1 \cdot 10^{-3}$ N	
φ	$N \cdot 10^{-13}$	φ	$N \cdot 10^{-13}$
—0,488	8,10	—0,535	14,5
—0,427	8,70	—0,479	16,7
—0,407	9,40	—0,475	16,9
—0,274	11,40	—0,445	18,8
—	—	—0,390	20,0
—	—	—0,302	22,0

С целью установления степени обратимости адсорбционных изменений в исследованной нами области поляризаций, был поставлен опыт, результаты которого приведены в виде кривой на рис. 5. Начальный участок *1* этой кривой выражает кинетику адсорбции на неполяризованном электроде (при потенциале —0,260 V) сразу после погружения его в раствор. После того как величина адсорбции достигла предельного значения, равного в данном случае $24 \cdot 10^{13}$ ионов на 1 *см*^{2}, была включена катодная поляризация (точка *A*), сместившая потенциал в отрицательную сторону до значения, равного 0,524 V. Это привело к десорбции некоторого количества ионов йода (участок 2), для осуществления которой и достижения адсорбционного равновесия, отвечающего новому значению потенциала, потребовалось более 60 мин. После установления этого равновесия поляризующий ток выключался, что приводило к смещению потенциала и величины адсорбции до исходных значений (участок *3*).

В соответствии с выводами, сделанными в более ранних работах [2, 4—7], по данным измерения дифференциальной емкости двойного слоя и перенапряжения водорода на свинце в присутствии ионов йода, результаты этого опыта показывают, что адсорбция ионов йода на свинце протекает обратимо и что, судя по медленности достижения стационарного состояния процесс этот требует заметной энергии активации *.

По данным радиохимических и поляризационных измерений, полученных в одних и тех же условиях, была построена кривая, выражающая зависимость между изменением перенапряжения водорода на свинце, вызываемого адсорбцией ионов йода и степенью заполнения поверхности этими ионами (рис. 6). Применявшаяся нами методика измерений позволила установить такую зависимость только для заполнений >10% от монослоя. По этой причине начальный участок приведенной кривой (нанесенный пунктиром) построен по результатам измерения перенапряжения на гладком свинцовом электроде. Такое построение вполне обосновано при предположении, что зависимость заполнения поверхности свинца ионами йода от потенциала в случае гладкого электрода сохраняется такой же, как и в случае губчатого.

Как видно из приведенных данных, в области малых заполнений повышение количества адсорбированных ионов йода вызывает понижение перенапряжения водорода, в то время как при заполнениях > 15% наблю-

* Наличие заметной энергии активации в данном случае частично связано, по-видимому, с тем, что, как это показано выше, процесс адсорбции ионов йода на свинце протекает в области потенциалов, соответствующей отрицательному заряду его поверхности. Учитывая, что специфические (химические) силы имеют значительно меньший радиус действия по сравнению с электростатическими силами, можно утверждать, что адсорбирующийся анион, прежде чем попасть в сферу действия химических сил, должен преодолеть электростатическое отталкивание отрицательно заряженной поверхности электрода, для чего, естественно, он должен обладать достаточным запасом кинетической энергии.

дается обратная зависимость: в этом случае увеличение адсорбции вызывает заметный рост перенапряжения водорода, которое при заполнении >30% от монослоя достигает величин, превосходящих перенапряжение в чистом растворе кислоты.

Таким образом, как это уже отмечалось ранее, по влиянию галоидных ионов на кинетику выделения водорода свинцовый электрод занимает промежуточное положение между ртутным и железным электродами. В зависимости от области поляризации адсорбция ионов йода может вызывать в этом случае как понижение перенапряжения водорода, так и его последующее повышение.

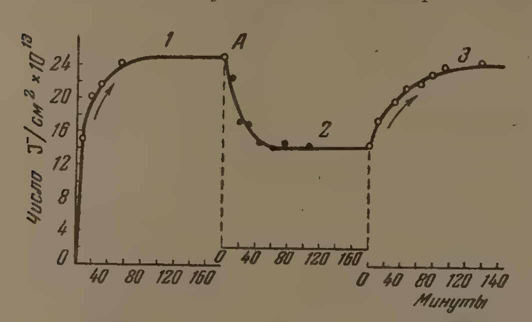


Рис. 5. Кинетика адсорбции и десорбции ионов йода в 1,0 *N* растворе $H_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ *N* KJ: *1* и *3* — в отсутствие поляризующего тока; *2* — при катодной поляризации током плотностью $4 \cdot 10^{-4}$ А/см²

Было высказано предположение [11] о том, что рассматриваемое различие в поведении ртутного и железного электродов вызвано неодинаковым характером адсорбции ионов йода на этих металлах. Предполагалось, в частности, что в случае железа имеет место хемосорбция галоидных ионов, в то время как в случае ртути анионы адсорбируются в ионной обкладке двойного электрического слоя и, создавая ψ_1-потенциал отрицательного знака, в соответствии с теорией замедленного разряда увеличивают скорость выделения водорода.

Нам кажется, что такое объяснение не вскрывает истинной причины наблюдаемого различия в поведении железа и ртути, поскольку появление отрицательного ψ_1-потенциала возможно только в том случае, если суммарный заряд адсорбировавшихся анионов превосходит положительный заряд самой металлической поверхности и, следовательно, при условии, что анионы удерживаются у поверхности не только кулоновскими, но и специфическими (химическими) силами. При этом условии ртуть, свинец и железо не должны были бы различаться между собой.

Рис. 6. Зависимость между изменением величины перенапряжения ($\Delta\eta$) и степенью заполнения поверхности свинца (α) адсорбированными ионами йода в 1,0 *N* растворе $H_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-3}$ *N* KJ

Сопоставление результатов настоящего исследования с данными, полученными ранее З. А. Иофа и Г. В. Рождественской [12] на железном электроде в сходных по составу растворах, свидетельствуют также об отсутствии различия в степенях заполнения поверхности свинца и железа адсорбированными ионами: в обоих случаях заполнение остается в пределах долей монослоя.

Нам кажется, что наблюдаемое различие в поведении ртутного и железного электродов связано с тем, что влияние специфически адсорбирующихся анионов на процесс выделения водорода может осуществляться

[у]зумя различными путями *. Во-первых, адсорбция анионов неизбежно [д]олжна приводить к изменению характера распределения потенциала на [г]ранице раздела металл — раствор. В зависимости от условий проведения [о]пыта такое изменение может проявляться или в увеличении отрицатель[н]ого значения ψ_1-потенциала, или в смещении точки нулевого заряда элек[т]родного металла в сторону положительных значений.

Во-вторых, специфическая адсорбция анионов может сопровождаться [у]меньшением энергии адсорбции водорода на металле, что неизбежно долж[н]о приводить к повышению перенапряжения водорода.

Влияние анионов на энергию связи Ме — Н было отмечено в ряде [р]абот. Так, например, согласно исследованиям А. И. Шлыгина и А. Н. Фрумкина [14] для платинированного платинового электрода и Б. В. Эрш[л]ера [15] для гладкого платинового электрода, адсорбция анионов из [в]одных растворов вызывает значительное уменьшение энергии связи между [м]еталлом и адсорбированным водородом. Аналогичные наблюдения были [с]деланы также в работах ряда других авторов [16—18].

Предположение о снижении энергии адсорбции водорода на железе, [в] результате адсорбции на нем ионов йода, было высказано недавно [А]. Н. Фрумкиным [19].

На основании изложенного можно принять, что наблюдаемое на опыте [и]зменение перенапряжения водорода $\Delta\eta$, вызываемое специфической ад[с]орбцией аниона электролита на электродной поверхности, является, [п]о-видимому, суммой двух названных эффектов: снижения перенапряже[н]ия из-за изменения электрических свойств границы раздела металл — раствор $\Delta\eta_{\psi_1}$ и повышения его в результате уменьшения энергии связи Ме — Н, т. е. изменения каталитических свойств поверхности $\Delta\eta_{адс}$:

$$\Delta\eta = \Delta\eta_{\psi_1} + \Delta\eta_{адс}. \quad (1)$$

Из того факта, что энергия связи Ме — Н очень сильно зависит от природы [м]еталла, следует, что величина второго эффекта $\Delta\eta_{адс}$ также должна [м]еняться при переходе от одного металла к другому.

Так как оба эффекта имеют различные знаки, то естественно, что адсорб[ц]ия одних и тех же анионов на различных металлах может вызвать неоди[н]аковые изменения (не только по величине, но и по знаку эффекта) пере[н]апряжения водорода на них. Очевидно, что для таких металлов, как ртуть, [н]а которых энергия связи Ме — Н мала, величина $\Delta\eta_{адс}$ также [о]стается незначительной. По этой причине адсорбция анионов сопровожда[е]тся в этом случае только снижением перенапряжения. Наоборот, для [м]еталлов с высокой начальной энергией связи Ме — Н второй эффект по [с]воей величине может превосходить первый; при этом условии единствен[н]ым результатом адсорбции анионов на таких металлах будет повышение [п]еренапряжения водорода на них. Этот вывод согласуется с имеющимися [э]кспериментальными данными, согласно которым на таких металлах, как [т]итан [13], хорошо адсорбирующий водород, адсорбция анионов, так же [к]ак и на железе, вызывает повышение перенапряжения водорода.

Судя по результатам, полученным в настоящей работе, в случае свин[ц]ового электрода соотношение между $\Delta\eta_{\psi_1}$ и $\Delta\eta_{адс}$ существенно зависит [о]т степени заполнения поверхности адсорбированными анионами и, сле[д]овательно, от области поляризации.

В начальной стадии адсорбции повышение количества анионов на по[в]ерхности металла вызывает в этом случае значительно большее изменение $\Delta\eta_{\psi_1}$ по сравнению с $\Delta\eta_{адс}$. Повышение степени заполнения поверх[н]ости сопровождается, однако, уменьшением этой разницы, которая, как [в]идно из рис. 6, полностью исчезает при степени заполнения, близкой к

* Аналогичное предположение было уже высказано в работе, выполненной с уча[с]тием одного из авторов настоящей статьи [13].

15% от монослоя. В этой области заполнений увеличение адсорбции сопровождается одинаковым изменением обоих членов правой части уравнения (1). Однако при дальнейшем увеличении степени заполнения величина $\Delta\eta_{адс}$ растет быстрее $\Delta\eta_{\psi_1}$, что обусловливает последующий рост перенапряжения по мере смещения потенциала в сторону положительных значений.

Очевидно, что самопроизвольное снижение перенапряжения во времени при постоянной плотности поляризующего тока может продолжаться при этом условии не до достижения предельного заполнения поверхности адсорбированными анионами, как это предполагалось ранее [6], а только до тех пор, пока изменение $\Delta\eta_{\psi_1}$ будет превосходить изменение $\Delta\eta_{адс}$, и неизбежно должно прекратиться, как только эти изменения сделаются одинаковыми.

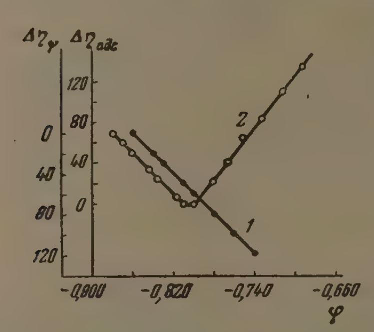


Рис. 7. Суммарный эффект действия анионов на перенапряжение водорода на кадмиевом электроде: *1* — в чистом 1,0 *N* растворе H_2SO_4; *2* — в 1,0 *N* H_2SO_4, содержащей 0,1 *г-экв/л* KJ

Судя по экспериментальным данным, полученным в растворах различного состава, степень влияния адсорбированных анионов на энергию связи Me — H существенно зависит не только от природы металла, но и от природы адсорбирующего аниона. На рис. 7 приведены кривые, показывающие суммарный эффект влияния адсорбированных анионов на перенапряжение водорода на кадмиевом электроде в зависимости от области поляризаций в чистом растворе 1,0 *N* H_2SO_4 (кривая *1*), и в том же растворе, содержащем одновременно 0,1 *N* KJ (кривая *2*). Как видно из приведенных данных, в растворе чистой кислоты смещение потенциала в сторону положительных значений сопровождается только снижением перенапряжения (постоянной *a*), в то время как в растворе, содержащем ионы йода, сдвиг потенциала в том же направлении приводит сперва к снижению, а затем к повышению перенапряжения.

ВЫВОДЫ

1. При помощи радиометрического метода измерена адсорбция ионов йода на губчатых свинцовых электродах в кислых растворах (1,0 *N* H_2SO_4) в области концентраций KJ от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ *N* в интервале потенциалов от —0,260 до —0,535 V.

2. Показано, что повышение концентрации KJ в указанных пределах сопровождается увеличением заполнения поверхности свинца адсорбированными ионами йода от 0,37 до 38,5% монослоя.

3. В исследованной области поляризаций величина адсорбции является также линейной функцией потенциала, причем смещение потенциала в сторону положительных значений сопровождается тем большим повышением величины адсорбции, чем выше концентрация KJ в исходном растворе.

4. Показано, что адсорбция ионов йода на свинце начинается при заметных отрицательных зарядах электродной поверхности и является вполне обратимой. Эти результаты находятся в соответствии с данными более ранних работ.

5. Установлено, что в зависимости от заполнения поверхности адсорбция ионов йода может вызывать как понижение, так и повышение перенапряжения водорода на свинце. Сделан вывод, что влияние адсорбирующихся анионов на перенапряжение водорода может осуществляться двумя

различными путями: путем изменения характера распределения потенциала в поверхностном слое и путем изменения энергии связи Ме — Н. Такое предположение дает возможность объяснить наблюдаемое различие в действии адсорбирующихся анионов на кинетику выделения водорода на различных металлах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
7.VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, **13**, 1105, 1935.
2. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Журн. физ. химии, **21**, 581, 1947.
3. З. А. Иофа и Л. А. Медведева, ДАН, **69**, 213, 1949.
4. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, **25**, 1355, 1951.
5. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, **27**, 1344, 1953.
6. Н. Я. Бунэ и Я. М. Колотыркин, ДАН, **100**, 295, 1955.
7. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Журн. физ. химии, **29**, 435, 1955.
8. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **15**, 346, 1941.
9. Н. А. Федотов, Журн. физ. химии, **25**, 3, 1951.
10. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **22**, 925, 1948.
11. З. А. Иофа, Э. Ляховецкая и К. Шарифов, ДАН, **84**, 543, 1952.
12. З. А. Иофа и Г. В. Рождественская, ДАН, **92**, 1159, 1953.
13. Я. М. Колотыркин и П. С. Петров, Журн. физ. химии, **31**, 659, 1957.
14. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, **3**, 791, 1935.
15. Б. В. Эршлер, Acta phys. chim., URSS, **7**, 327, 1937.
16. Э. А. Айказян и А. И. Федорова, ДАН, **86**, 1137, 1952.
17. E. Wicke u. B. Welbus, Zs. Electrochem., **56**, 169, 1952.
18. А. Н. Фрумкин, и Э. А. Айказян, ДАН, **100**, 315, 1955.
19. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, **24**, 933, 1955.

THE ADSORPTION OF IODINE IONS ON THE LEAD ELECTRODE IN ACID SOLUTIONS

L. A. Medvedeva and *Ya. M. Kolotyrkin* (*Moscow*)

Summary

The adsorption of iodine ions on lead in $1N.H_2SO_4$ has been studied radiochemically for concentrations of KJ from 10^{-5} to 2.10^{-3} g. eq./l. and potentials from —0.260 to —0.535 volts.

In the range of polarization investigated the extent of adsorption is a linear function of the potential.

The limiting value for the adsorption of J^- ions at the self dissolution potential of lead amounts to 38% of the monolayer.

An explanation has been proposed for the observed difference in the effects of the anion adsorption on the kinetics of hydrogen evolution on different metals.

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА С ЭФИРАМИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ*

Г. В. Ткаченко, Л. В. Ступень, Л. П. Кофман и Л. З. Фролова

В предыдущей статье [1] приведены результаты исследования совместной полимеризации хлористого винила с некоторыми ненасыщенными хлорсодержащими соединениями.

В настоящей работе исследована совместная полимеризация хлористого винила с эфирами акриловой кислоты.

Совместные полимеры хлористого винила с акрилатами являются более эластичными, чем полихлорвинил, и широко применяются в промышленности [2]. В литературе приведены главным образом, данные по совместной полимеризации хлористого винила с низшими эфирами акриловой кислоты [3]. Вместе с тем большее увеличение эластичности сополимеров в соответствии с данными по хрупкости полиакрилатов [4], следовало бы ожидать для более длинноцепочных эфиров. Для настоящего исследования были выбраны метилакрилат и *н*-бутилакрилат, а также *н*-октилакрилат, полимер которого имеет наиболее низкую температуру хрупкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применялись очищенные свежеперегнанные мономеры, константы которых соответствовали литературным данным.

Совместная полимеризация проводилась в массе и в эмульсии в стеклянных ампулах и в четырехлитровом стальном автоклаве. Акрилаты дозировались по весу. Хлористый винил дозировался в ампулы через паровую фазу [5].

Полимеризация проводилась в атмосфере азота при 45° С. Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (0,5% к мономерам), эмульгатор — фотожелатина (1% к воде), соотношение фаз (при полимеризации в эмульсии) равнялось 1 : 2. Степень превращения мономеров при полимеризации в ампулах составляла, как правило, 5—10%, при полимеризации в автоклаве — 75—80%.

Определение скоростей раздельной полимеризации мономеров проводилось дилатометрически в растворе дихлорэтана. Концентрации мономеров и инициатора, соответственно, равнялись 1,6 и 0,06 *моль/л*. Температуры перехода сополимеров определялись на весах В. А. Каргина [6].

По содержанию хлора рассчитывался состав сополимеров. Из состава графически находились константы совместной полимеризации по упрощенному интегральному уравнению, предложенному Л. М. Гиндиным, А. Д. Абкиным и С. С. Медведевым [7]:

$$\frac{[A]}{[A_0]} = \left\{\frac{[B]}{[B_0]}\right\}^K; \qquad K = \frac{\alpha\,[A_0] + [B_0]}{\beta\,[B_0] + [A_0]}, \tag{1}$$

где A_0 и B_0 — молярная доля мономеров хлористого винила A и второго компонента B в исходной смеси, A и B — молярная доля незаполимеризовавшихся мономеров, α и β — константы совместной полимеризации для хлористого винила α и исследуемого акрилата β, характеризующие реакционные способности мономеров по отношению к своему и чужому радикалу**:

$$\alpha = K_{A\cdot A} / K_{A\cdot B} \quad \text{и} \quad \beta = K_{B\cdot B} / K_{B\cdot A}.$$

Определены составы и распределение сополимеров по составу. Метод расчета приведен в работе [7].

---

* В постановке некоторых опытов принимала участие М. М. Кучеренко.

** Радикалы хлористого винила и второго мономера обозначаются, соответственно, $A^{\cdot}$ и $B^{\cdot}$. $K_{A\cdot A}$ — константа скорости реакции присоединения хлористого винила к своему радикалу. $K_{B\cdot A}$ — константа скорости присоединения хлористого винила к чужому радикалу (акрилатному).

Таблица 1

Совместная полимеризация хлористого винила с различными акрилатами

[Со]держание акри[л]ата в исходной [см]еси B_0, молярные доли	Время сополимеризации, минуты	Выход сополимера, %	Характеристическая вязкость в циклогексаноне при 25°С 100*мл/г*	Содержание хлористого винила в сополимере, %	Значение *K* из уравнения (1)
Метилакрилат (сополимеризация в массе)					
0,508	30	4,55	—	14,0	0,250
0,440	120	49,40	2,50	23,0	0,201
0,259	95	5,58	2,25	24,5	0,161
0,200	120	16,00	1,75	33,5	0,137
0,200	180	20,40	—	41,0	0,180
0,090	95	6,20	1,25	48,9	0,117
0,095	120	9,72	1,10	48,6	0,117
0,045	160	6,05	—	66,0	0,113
0,030	30	5,60	—	72,0	0,084
0,000	120	4,20	1,00	100,0	—
н-Бутилакрилат а) сополимеризация в массе					
0,540	60	13,90	3,00	8,1	0,187
0,270	90	12,30	2,20	18,5	0,141
0,186	90	11,40	1,60	27,0	0,167
0,090	90	13,20	1,45	45,5	0,134
0,085	90	14,06	1,25	46,0	0,115
0,030	90	9,80	1,05	66,5	0,096
б) сополимеризация в эмульсии					
0,400	60	6,60	Не определялась	12,3	0,190
0,200	60	15,90		25,1	0,145
0,200	45	7,65		22,5	0,144
0,100	75	12,10		38,9	0,118
0,100	45	5,90		33,4	0,107
0,100	60	7,50		35,0	0,106
н-Октилакрилат (сополимеризация в массе)					
0,622	105	10,20	2,20	4,4	0,210
0,355	105	28,90	1,95	10,8	0,170
0,245	45	9,29	1,85	15,2	0,180
0,240	120	24,90	1,90	19,9	0,165
0,095	105	21,80	1,10	36,7	0,124
0,050	105	1,58	1,05	53,7	0,143
0,048	180	10,50	—	52,5	0,137

Результаты опытов. Данные о составе и вязкости полученных сополимеров представлены в табл. 1. Свойства совместных полимеров, полученных при глубокой полимеризации в эмульсии, даны в табл. 2. В табл. 2 также приводятся данные по составу сополимеров при различной степени превращения, использованные для построения диаграмм состава.

Начальные скорости раздельной полимеризации приведены в табл.3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты опытов показывают, что совместная полимеризация хлористого винила с исследованными акрилатами протекает с различной скоростью в зависимости от состава исходной смеси и от природы второго мономера. При увеличении содержания акрилатов в исходной смеси скорость процесса, а также характеристическая вязкость полученных продуктов возрастают. Совместные полимеры обогащаются акрилатами. Из данных состава графическим путем по уравнениям (1) были найдены константы

Таблица 2

Совместная полимеризация хлористого винила с метил-, *н*-бутил-, *н*-октилакрилатом в эмульсии (в автоклаве)

Содержание второго компонента, %		Время полимеризации, часы	Выход сополимера, %	Относительная вязкость 0,5% раствора в циклогексаноне при 25°С	Температура разложения**, °С	Температура стеклования, °С	Температура течения, °С
в мономерной смеси	в полимере						
Полимеризация хлористого винила							
—	—	15,0	87,4	1,65	143	80—85	180—185
Сополимеризация с метилакрилатом							
10	Не определялось	11,0	69,0	1,74	143	65—70	165—170
20		9,0	71,0	1,84	141	60—65	160—165
Сополимеризация с *н*-бутилакрилатом							
5	Не определялось	11,0	76,5	1,70	130	75—80	160—165
10		12,0	72,9	1,71	128	65—70	155—160
20		10,0	73,5	1,89	140	55—60	110—115
4,1*	25,3	3,0	5,8	Не определялись			
4,1	20,4	9,0	8,0	—	—	—	—
4,1	16,8	5,5	22,5	—	—	—	—
4,1	6,5	7,0	33,4	—	—	—	—
4,1	7,5	7,0	39,2	—	—	—	—
9,75*	39,0	4,0	17,0	—	—	—	—
9,75	33,6	4,0	22,0	—	—	—	—
9,75	25,1	4,0	34,8	—	—	—	—
9,75	28,5	7,0	35,5	—	—	—	—
9,75	16,8	7,0	39,2	—	—	—	—
9,75	16,5	7,0	44,4	—	—	—	—
Сополимеризация с *н*-октилакрилатом							
3,0	Не определялось	15,0	76,0	1,60	130	75—80	175—180
5,0		13,0	77,0	1,60	135	75—80	175—180

* В молярных долях отношение $A_0:B_0$ соответственно равно 0,98 : 0,02 и 0,95 : 0,05.

** Температура разложения контролировалась по выделению хлористого водорода при нагревании образца со скоростью 2° в минуту. Начало выделения хлористого водорода определялось индикаторной бумагой конго-рот.

совместной полимеризации (табл. 4). Значения K даны в табл. 1. Для системы хлористый винил — *н*-бутилакрилат константы совместной полимеризации определялись в эмульсии и в массе. При этом получены близкие значения этих величин. В массе $\alpha = 0{,}08$ и $\beta = 4{,}2$. При полимеризации в эмульсии $\alpha = 0{,}06$ и $\beta = 4{,}6$. Константы совместной полимеризации для системы хлористый винил-метилакрилат опубликованы в трех работах. В двух из них [8, 9] найдено, что константа $\beta = 5$ (α не определялось) и в третьей работе [10] $\alpha = 0{,}083$ и $\beta = 9$. По нашим данным, $\alpha = 0{,}06$ и $\beta = 4$.

Из приведенных значений констант совместной полимеризации следует, что акрилаты являются более реакционноспособными мономерами, чем хлористый винил. Вместе с тем, исходя из найденных нами начальных скоростей раздельной полимеризации (табл. 3) и литературных данных по константам скорости реакции роста [11], следовало бы ожидать обратной зависимости: акрилаты должны были бы быть менее реакционноспособными мономерами, чем хлористый винил, поскольку сопряжение связей в молекуле уменьшает скорость элементарных актов раздельного роста цепи и увеличивает скорость роста при совместной полимеризации. Это

вление, как известно, обусловлено тем, что определяющим фактором в ·ктах роста является реакционная способность радикала [11].

Причиной несоответствия между скоростями раздельной полимеризации ·казанных мономеров и их расходованием при совместной полимеризации ·южет явиться различие в скоростях реакций инициирования и обрыва ·епи.

Таблица 3

·Iачальные скорости полимеризации ·лористого винила, метил-, *н*-бутил- и *н*-октилакрилатов в растворе дихлорэтана

·Iаименование мономера	Начальная скорость полимеризации, *моль/л мин*
Хлористый винил	0,0021
·Метилакрилат	0,0145
н-Бутилакрилат	0,0234
н-Октилакрилат	0,0200

Таблица 4

Константы совместной полимеризации хлористого винила с различными акрилатами

Наименование второго компонента	$\alpha = \frac{K_{A \cdot A}}{K_{B \cdot A}}$	$\beta = \frac{K_{B \cdot B}}{K_{B \cdot A}}$
Метилакрилат	0,06	4,4
н-Бутилакрилат*	0,07	4,4
н-Октилакрилат	0,12	4,8

* Даны средние значения констант сополимеризации при проведении реакции в массе и в эмульсии.

На рис. 1—3 даны диаграммы интегрального состава сополимеров, рассчитанные по упрощенному уравнению (1). Из этих рисунков видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на расчетную кривую.

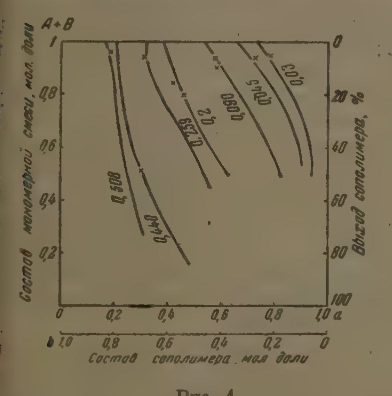


Рис. 1

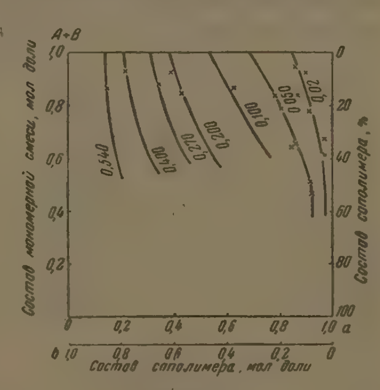


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма интегрального состава сополимера хлористого винила и метилакрилата. Здесь и далее значения B_0 даны на рисунках. Кривые рассчитаны, крестики — экспериментальные точки

Рис. 2. Диаграмма интегрального состава сополимера хлористого винила и *н*-бутилакрилата

Начальный состав сополимера отличается от состава исходной мономерной смеси. Это различие уменьшается с глубиной полимеризации. Расчет состава по полному интегральному уравнению [7] для сополимера хлористого винила с бутилакрилатом при молярном отношении $A_0 : B_0 = 0,98 : 0,02$, показал, что бутилакрилат исчерпывается примерно при 30% превращения мономеров.

В табл. 5 приводится распределение мономерных единиц в цепи сополимеров для соотношений $A_0 : B_0 = 0,5 : 0,5$; $0,8 : 0,2$ и $0,9 : 0,1$.

Таблица 5

Распределение мономерных единиц в макроцепи сополимеров хлористого винила с различными акрилатами

Соотношение мономеров в исходной смеси $A_0 : B_0$, молярные доли	Вероятность образования структур				Доля структур с различным количеством единиц мономера, n									
					Хлористый винил				Акрилат					
	f_{AA}	f_{BA}	f_{AB}	f_{BB}	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=5$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=5$	$n=10$	$n=2$…
Сополимер хлористого винила с метилакрилатом														
0,5 : 0,5	0,010	0,165	0,165	0,660	0,156	0,018	0,002	0,00007	0,033	0,053	0,064	0,067	0,062	0,01…
0,8 : 0,2	0,074	0,309	0,309	0,309	0,250	0,096	0,028	0,0017	0,154	0,156	0,116	0,048	0,003	—
0,9 : 0,1	0,182	0,335	0,335	0,149	0,272	0,152	0,082	0,0165	0,233	0,143	0,066	0,011	0,004	—
Сополимер хлористого винила с *н*-бутилакрилатом														
0,5 : 0,5	0,011	0,156	0,156	0,680	0,145	0,019	0,002	0,00013	0,029	0,047	0,057	0,064	0,045	0,01…
0,8 : 0,2	0,083	0,296	0,295	0,326	0,176	0,099	0,033	0,0028	0,134	0,143	0,114	0,054	0,005	—
0,9 : 0,1	0,204	0,320	0,320	0,156	0,195	0,152	0,087	0,0220	0,215	0,140	0,069	0,012	0,004	—
Сополимер хлористого винила с *н*-октилакрилатом														
0,5 : 0,5	0,017	0,145	0,145	0,692	0,130	0,028	0,0045	0,00008	0,025	0,041	0,051	0,058	0,044	0,01…
0,8 : 0,2	0,132	0,270	0,270	0,324	0,183	0,119	0,058	0,0103	0,123	0,136	0,112	0,057	0,006	—
0,9 : 0,1	0,296	0,278	0,278	0,147	0,134	0,138	0,106	0,0470	0,144	0,126	0,066	0,0013	0,001	—

Расчет проводился по формулам, приведенным в работе [7]. Из табл. 5 следует, что распределение зависит от состава исходной смеси, причем меньший разброс по длине звеньев в сополимерах наблюдается при полимеризации смесей, обогащенных хлористым винилом. Для исходной мономерной смеси $A_0 : B_0 = 0,9 : 0,1$ в сополимерах преобладают звенья, содержащие по 1—2 молекулы обоих компонентов. Так, в сополимере хлористого винила с метилакрилатом 98 мол. % хлористого винила связано в звенья, содержащие 1—3 молекулы этого мономера, и 91% метилакрилата составляют звенья, имеющие 1—3 молекулы.

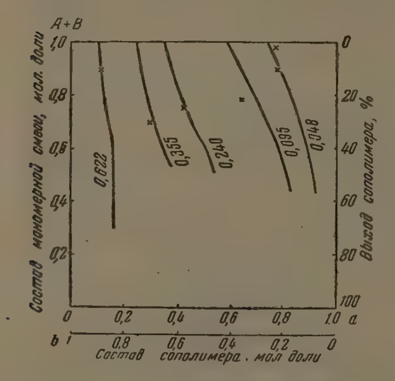


Рис. 3. Диаграмма интегрального состава сополимера хлористого винила и *н*-октилакрилата

В сополимерах, полученных при полимеризации эквимолекулярной смеси, эти величины, соответстенно, составляют около 100 и 18%. В последнем случае метилакрилатные звенья от 2 до 10 и более мономерных единиц представлены в сополимере приблизительно в одинаковом количестве, что и обусловливает значительное обогащение сополимера акрилатным компонентом. Вероятность образования связи метилакрилат—метилакрилат — f_{BB} для исходной смеси $A_0 : B_0 = 0,9 : 0,1$ составляет 0,149, увеличиваясь в эквимолекулярной смеси до 0,66.

Картина распределения структурных единиц в макроцепях для всех исследуемых сополимеров примерно одинакова. Она хорошо согласуется с данными состава сополимеров.

В заключение авторы приносят благодарность А. Д. Абкину и П. М. Хомиковскому за участие в обсуждении результатов.

ВЫВОДЫ

1. Исследована совместная полимеризация хлористого винила с мегил-, *н*-бутил- и *н*-октилакрилатами.

2. Скорости совместной полимеризации и молекулярные веса образующихся полимеров увеличиваются при повышении содержания акрилата.

3. Совместные полимеры при всех соотношениях мономеров в исходной смеси обогащены акрилатными компонентами.

4. Из данных о составе полимеров вычислены константы совместной полимеризации (табл. 4).

5. Скорости раздельной полимеризации акрилатов значительно выше, чем для хлористого винила.

6. Приведен расчет состава сополимеров с учетом найденных констант сополимеризации. Показано, что опытные данные хорошо согласуются с расчетом.

7. Рассчитано распределение структур в макроцепи сополимеров. С увеличением содержания акрилатов в исходной мономерной смеси доля структур, содержащих длинные акрилатные звенья, значительно увеличивается. Вероятность образования связи акрилат — акрилат в сополимере составляет для эквимолекулярных смесей мономеров около 0,7.

Поступила
17.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин и С. С. Медведев, Журн. физ. химии, 31, 242, 1957.
2. F. Kainer, Polyvinylchlorid u. Vinylchlorid Mischpolymerizate, Berlin Springer, 1951.
3. Т. Алфрей, Дж. Борер и Г. Марк, Сополимеризация, ИИЛ, Москва, 1953.
4. R. Fisher, Ind. Eng. Chem., 40, 1429, 1948.
5. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский и С. С. Медведев, Журн. физ. химии, 25, 823, 1951.
6. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 23, 530, 1949.
7. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин и С. С. Медведев, Журн. физ. химии, 21, 1269, 1947.
8. F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1529, 1948.
9. Y. Kubachi, T. Yamato a. Y. Son, Journ. Chem., Soc., Japan, Ind. Chem. Sect., 57, 678, 1954; Chem. Abstr., 49, 9323d, 1955.
10. E. C. Chapin, G. E. Ham, R. G. Fordyce, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 538, 1948.
11. А. Д. Абкин, Сборник, «Вопросы химии, кинетики, катализа и реакционной способности» (Доклады к всесоюзному совещанию по химии, кинетике и реакционной способности). Изд-во АН СССР, 1955, стр. 338.

THE CO-POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE AND ACRYLIC ACID ESTERS

G. V. Tkachenko, *L. V. Stupen'*, *L. P. Kofman* and *L. Z. Frolova* (*Moscow*)

Summary

The co-polymerization has been investigated of vinyl chloride and methylacrylate, *n*-butylacrylate and *n*-octylacrylate. From the co-polymer composition the co-polymerization constants were obtained equal to $\alpha = 0.06$, $\beta = 4.0$; $\alpha = 0.07$, $\beta = 4.4$ and $\alpha = 0.12$, $\beta = 4.8$ correspondingly. The integral composition of the co-polymers has been calculated, good agreement being obtained with experimental data. The distribution of unit structures in the co-polymer macromolecule has been established (Table 7).

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

V. ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА КАТОДА В ПРОЦЕССЕ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА (СИСТЕМЫ МЕДЬ-ЦИНК, МЕДЬ — СВИНЕЦ И НИКЕЛЬ — КОБАЛЬТ)

Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова

В предыдущей статье на основании данных осциллографического исследования потенциала катода в процессе соосаждения металлов с образованием сплавов серебро — ртуть и серебро — кадмий было сделано заключение о том, что разряд обоих ионов протекает одновременно. Наблюдавшиеся в ряде случаев колебания потенциала были связаны с протеканием побочных процессов.

Системы серебро-кадмий и серебро-ртуть относятся к типу систем, компоненты которых способны образовывать твердые растворы. Представляло интерес сопоставить характер изменения потенциала катода во времени для систем различного типа. Для этой цели были выбраны системы медь — цинк (система с несколькими твердыми растворами и значительной величиной энергии смешения), медь-свинец (система эвтектического типа) и система никель-кобальт (непрерывный ряд твердых растворов).

Осциллографические исследования проводились при помощи метода, описанного в предыдущей статье [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование потенциала катода в процессе осаждения латуни. Как известно, система медь —цинк, так же как и ранее исследовавшаяся система серебро-кадмий, относится к системам, характеризуемым наличием нескольких твердых растворов. Однако в отличие от сплава серебро-кадмий при осаждении латуни наряду с разрядом ионов меди и цинка происходит разряд ионов водорода. Кроме того, величина сдвига потенциала за счет энергии, выделяющейся при образовании сплава медь — цинк, больше, чем в случае системы серебро — кадмий. Смещение потенциала выделения в этой системе может достигать 0,3 V [2].

Электроосаждение латуни из цианистой ванны. Для исследования применялся раствор, содержащий 0,1 *моль/л* цианистой меди, 0,1 *моль/л* цианистого цинка, 50 *г/л* сернистокислого натрия и 3 *г/л* хлористого аммония.

Как известно, изменение плотности тока в случае осаждения сплава приводит к изменению состава осадка. В настоящем исследовании осаждение проводилось при нескольких плотностях тока с целью получения сплавов различного фазового строения.

В условиях наших опытов можно было ожидать, что при плотностях тока, соответствующих образованию двухфазных систем, будут образовываться пересыщенные твердые растворы; в этих случаях наблюдается неоднородность осадка по составу. Не исключена была также возможность периодического послойного отложения α- и β-фаз. Все эти особенности процесса должны были получить отражение на характере изменения потенциала катода в процессе осаждения.

На осциллограммах, полученных при плотности тока 1 mA/*см*^{2}, при которой образовывались осадки, по составу соответствующие области γ-и ε-фаз, не было обнаружено каких-либо колебаний потенциала (рис. 1, *a*). Осциллограммы представляли собой прямую, параллельную оси времени. Осциллограммы, снятые для случая плотностей тока 1,6—2 mA / *см*^{2} (область γ-фазы), имеют зигзагообразный характер. Максимальное значение между крайними отрицательными и положительными значениями потен-

...ала составляло 3 mV. Начиная с плотности тока 2,6 mA/см² (область ...фазы), на осциллограммах наблюдались значительные скачки потенциа-...а, достигающие 10 mV. Скачки не имеют строгой периодичности во вре-...ени, однако общий характер изменения потенциала вполне воспроиз-...одим (рис. 1, *в*).

Осциллограммы, полученные при плотности тока 3,3 mA/см² (область ...фазы), отличаются от осциллограмм, снятых при плотности тока ...,6 mA/см², тем, что они обнаруживают помимо больших отклонений еще

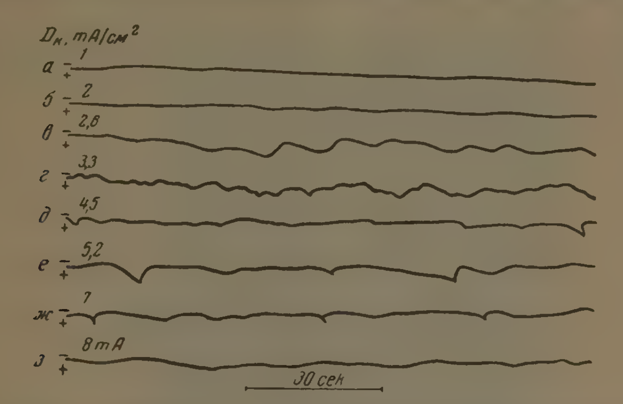


Рис. 1. Осциллограммы, характеризующие процесс выделения сплава медьцинк из цианистой ванны

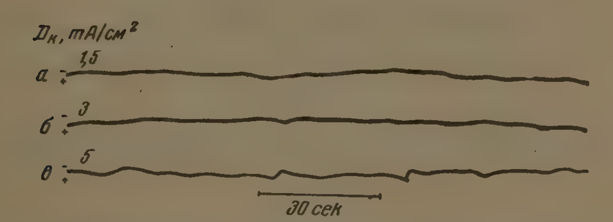


Рис. 2. Осциллограммы, характеризующие изменение потенциала катода в процессе выделения сплава медь — цинк из щавелевокислой ванны

мелкие, более частые колебания. При дальнейшем увеличении плотности тока, соответствующей уже выделению α- и β-фаз, колебания потенциала становятся меньше и приобретают в некоторых случаях строгую периодичность.

Осциллограммы, характеризующие процесс при плотностях тока в 4,5; 5,2; 7 и 8 mA/см², представляют собой в общем довольно плавные кривые с мелкими резкими скачками в положительную сторону (рис. 1). Во всех случаях, за исключением первого (плотность тока 1 mA/см²), наблюдалось постепенное во времени смещение потенциала в отрицательную сторону.

Электроосаждение латуни из щавелевокислой ванны. Для исследования применялся раствор, содержащий 2,5 г/л сернокислой меди, 4,5 г/л сернокислого цинка, 26 г/л щавелевокислого натрия и 20 г/л борной кислоты с pH 5—6 [3].

Осциллограммы снимались в процессе осаждения латуни при плотностях тока 1, 5; 3 и 5 mA/см² (рис. 2); при этом возникали осадки соответ-

ственно следующих составов: 70% Cu и 30% Zn; 59% Cu и 41% Zn и 56% Cu и 44% Zn.

Для того чтобы выяснить причину возникновения изменений потенциала катода во времени в случае электроосаждения латуни из цианистой и щавелевокислой ванн, были поставлены опыты с регистрацией потенциала катода в процессе электроосаждения отдельно цинка и отдельно меди из цианистых растворов, а также в процессе разряда ионов водорода на медном и цинковом электродах.

И с с л е д о в а н и е и з м е н е н и й п о т е н ц и а л а в п р о ц е с с е э л е к т р о о с а ж д е н и я ч и с т ы х м е т а л л о в (м е д и и ц и н к а) и з ц и а н и с т о г о р а с т в о р а. Электролизу подвергался раствор цианистых солей, по составу аналогичный выше-

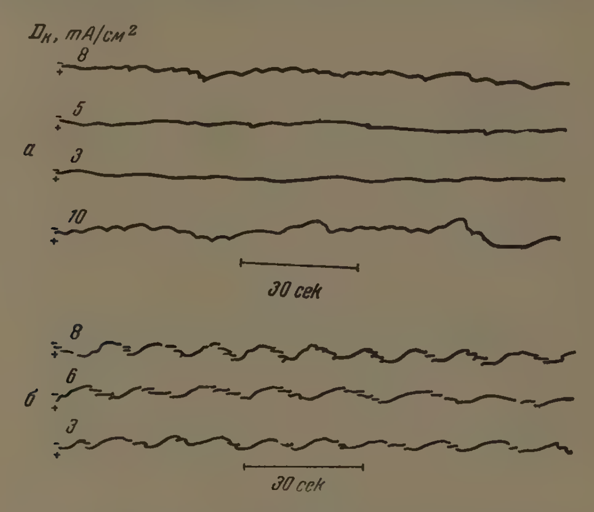


Рис. 3. Осциллограммы, характеризующие процесс выделения: *а* — меди и *б* — цинка из цианистых растворов.

описанной ванне для осаждения латуни, с исключением из него соли одного из металлов. В качестве катода служили медные и цинковые пластинки. Регистрация потенциала производилась после предварительного длительного течения электролиза.

В процессе электроосаждения меди при плотностях тока 3, 5, 8 и 10 mA/*см*² были получены осциллограммы, до некоторой степени напоминающие по своему характеру осциллограммы для процесса осаждения латуни (рис. 3, *а*). При плотностях тока в интервале от 3 до 5 mA/*см*² получались плавно изменяющиеся кривые, на которых кое-где наблюдались резкие скачки. При плотностях тока от 8 до 10 mA/*см*² осциллограммы приобретают вид, характерный для осциллограмм латуни, полученных при плотностях тока 2,6—3,3 mA/*см*². Таким образом, в случае латуни тот же характер колебаний потенциала достигается при меньшей плотности тока и соответственно более положительном потенциале, чем при электроосаждении чистой меди.

Электроосаждение цинка при плотностях тока в 3, 6 и 8 mA/*см*² выявило строгую периодичность в изменении потенциала. Кривые отличались, однако, от кривых осциллограмм для латуни и меди. Все осциллограммы были подобны друг другу и имели вид, представленный на рис. 3, *б*. Как видно из приводимых осциллограмм, период колебания потенциала несколько уменьшается с увеличением плотности тока, однако прямо-



Рис. 5. Фотография шлифа поперечного среза сплава никель — кобальт, увеличенная в 840 раз.

пропорциональности между величиной периода и плотностью тока обнаружено не было.

Во всех случаях электроосаждения меди и цинка разряду ионов металла сопутствовал разряд ионов водорода. Разряд ионов водорода мог существенно влиять на потенциал катода, и можно было предположить, что именно этот процесс обусловливает периодические изменения потенциала катода при электроосаждении меди и цинка из цианистых растворов. С целью проверки этого положения был поставлен ряд опытов по исследованию потенциала в процессе разряда ионов водорода на поверхности меди и цинка из цианистого раствора, а также электроосаждения меди из сернокислого раствора, когда разряд ионов водорода не наблюдается.

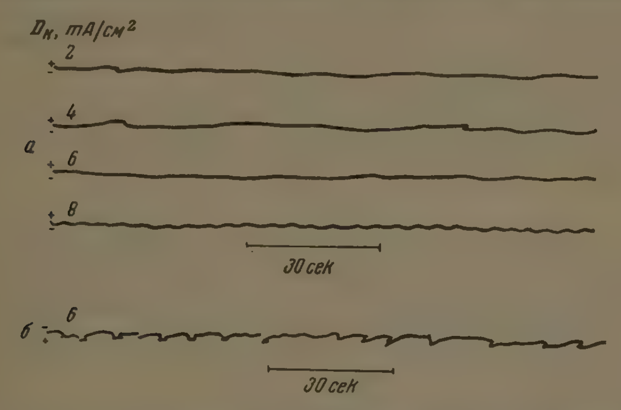


Рис. 4. Осциллограммы, характеризующие процесс выделения водорода из цианистого раствора: *а* **— на хорошо обезжиренной поверхности меди,** *б* **— на загрязненной жиром поверхности меди**

Осциллографическое исследование процессов разряда ионов водорода на медном и цинковом катодах. Наблюдения за изменением потенциала катода в процессе разряда ионов водорода производились с использованием медных и цинковых катодов. В качестве электролита служил раствор цианистого натрия и сернокислого натрия в количествах, соответствующих составу латунной ванны. Катоды предварительно проходили различную степень очистки. При исследовании процесса разряда ионов водорода на медном катоде была обнаружена резкая разница в характере изменения потенциала катода в процессе электролиза на хорошо подготовленной поверхности и на поверхности, недостаточно обезжиренной.

В опытах регистрации потенциала при разряде ионов водорода на хорошо подготовленной поверхности последняя полировалась и обезжиривалась сначала окисью магния, а затем электролитически. После хорошей промывки электрод вносился в ванну для электролиза. В этих условиях был снят ряд осциллограмм при различных плотностях тока.

При низких плотностях тока от 2 до 4 mA/*см*² (рис. 4, *а*), осциллограммы представляли собой прямые линии, на которых обнаруживались отдельные скачки потенциала, в положительную сторону в 1—2 mV. Их вид напоминал осциллограммы, полученные при осаждении меди или латуни при низких плотностях тока. При плотностях тока 6—8 mA/*см*² изменения потенциала характеризовались волнистой линией с периодом колебаний около 5 сек. При разряде ионов водорода на необработанной поверхности меди на осциллограммах наблюдались скачкообразные изменения потенциала катода величиной около 6 mV (рис. 4, *б*). При длительном электро-

лизе наблюдалось уменьшение колебаний потенциала, что, по-видимому, объяснялось постепенной очисткой электрода.

В случае разряда ионов водорода на цинке подобной резкой разницы в ходе процесса на специально подготовленной и на необработанной поверхностях цинка замечено не было. В том и другом случаях осциллограммы по своему характеру напоминали осциллограммы, полученные для электроосаждения цинка.

Осциллографическое исследование потенциала катода в процессе выделения меди из растворов сернокислой меди. Для выяснения природы колебаний потенциала в случае совместного выделения меди и цинка с водородом были поставлены опыты по исследованию потенциала катода в условиях, когда на катоде происходил только один процесс разряда ионов меди.

Осаждение меди производилось из 0,1 *M* раствора сернокислой меди. Осциллограммы, характеризующие стационарный процесс электролиза, в этом случае указывали на отсутствие каких-либо изменений потенциала катода.

Осциллографическое исследование процесса электроосаждения сплава медь — свинец. Осциллографическое исследование потенциала катода при осаждении сплава медь-свинец представляло интерес по следующим причинам. Согласно данным физико-химического анализа в системе медь — свинец практически отсутствует растворимость компонентов в твердом состоянии. Вместе с тем имеются указания [4], что в ряде случаев сплав медь-свинец, полученный электролитически, представляет собой пересыщенный твердый раствор свинца в меди. При осаждении этого сплава, так же как и в случае латуни, процесс сопровождается выделением водорода.

Сплав получался из раствора, содержащего 25 *г/л* цианистой меди, 1,4 *г/л* плюмбита натрия, 15 *г/л* едкого натра, 35 *г/л* цианистого натрия, 50 *г/л* сульфата натрия и 5 *г/л* углекислого натрия. Осаждение велось на медном катоде в интервале плотностей тока от 2 до 10 mA/*см*^{2}. Состав осадка менялся соответственно от 10 до 3% свинца в сплаве.

Осциллограммы, полученные для сплава медь — свинец, по своему характеру напоминали осциллограммы для сплава медь — цинк. В случае малых плотностей тока (2 mA/*см*^{2}) не наблюдалось резких изменений потенциала катода.

При повышении плотности тока скачки на кривых становились более резкими и частыми. Помимо кратковременных колебаний, на осциллограммах отмечались изменения потенциала с более длительным интервалом в 4—6 мин. С дальнейшим увеличением плотности тока скачки потенциала уменьшалась по своей величине и не превышали 3 mV.

Совместный разряд ионов никеля и кобальта. Система никель — кобальт принадлежит к типу систем, компоненты которой способны к образованию непрерывного ряда твердых растворов. Близость значений электродных потенциалов никеля и кобальта устраняет необходимость применения комплексообразователя для сближения потенциалов выделения. Так же как и в случае латуни и сплава медь — свинец, процесс сопровождается разрядом ионов водорода. Осадки сплава оказывались сильно напряженными. Исследованис шлифов поперечных срезов осадка позволило обнаружить их слоистость (рис. 5).

Исследованию подвергался раствор, содержащий 240 *г/л* сернокислого никеля, 40 *г/л* хлористого никеля, 20 *г/л* сернокислого кобальта и 30 *г/л* борной кислоты с pH 4,2—4,3.

Осаждение проводилось на никелевом и медном катодах при температурах 20 и 60° С и плотности тока 60 mA/*см*^{2}. На основании данных химического анализа было установлено, что в этих условиях получается осадок, состоящий из 70 вес. % никеля и 30% кобальта.

Осциллограммы, снятые при 60 и 20° С, представляют собой волнистую линию, характеризующуюся наличием больших и малых периодов колебания. Длительность большого периода соответствовала в среднем 90—100 сек., малого периода — 4 сек. Амплитуда колебаний потенциала не превышала 2 mV.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже указывалось, основной целью настоящего исследования было установление характерных особенностей электроосаждения сплавов, относящихся к двум различным типам диаграмм плавкости.

При электроосаждении сплава медь-цинк, в отличие от ранее исследовавшейся системы серебро-кадмий такого же типа, были обнаружены довольно значительные колебания потенциала катода. Однако в данном случае процесс получения сплава медь—цинк складывается из трех параллельно идущих реакций: разряда ионов двух металлов и ионов водорода. Учитывая это, можно было ожидать, что причиной отличия в ходе кривой потенциал катода — время является именно последний процесс разряда ионов водорода. Действительно, образующийся в условиях опыта водород удалялся с поверхности катода в процессе электролиза периодически в виде пузырьков, перемешивающих электролит.

Данное предположение подтвердилось специально поставленными опытами по разряду ионов водорода на поверхности медных и цинковых катодов, а также опытами совместного разряда меди с водородом и цинка с водородом. Для того чтобы произошло выделение пузырьков, очевидно, необходимо некоторое время, в течение которого они вырастают до определенных размеров и становятся способными к отрыву. Величина отрывающихся пузырьков, как известно, зависит от потенциала электрода, состояния поверхности и состава раствора [5]. После накопления достаточного количества (слоя) водорода происходит одновременный отрыв пузырьков, благодаря возникающему при этом движению всего примыкающего к электроду слоя раствора. В результате освобождения поверхности от водорода происходит скачкообразное изменение потенциала электрода. Перемешивание электролита водородом также способствует смещению потенциала в положительную сторону. С этой точки зрения, становится понятной зависимость величины колебаний потенциала от плотности тока. При повышении потенциала создаются условия, благоприятные для отрыва сразу многих пузырьков, приводящие к значительным колебаниям потенциала. При дальнейшем повышении потенциала сильно возрастает количество выделяющегося водорода. Выделение его происходит непрерывно, что вновь снижает величину колебаний потенциала.

Выделение цинка из цианистого раствора сопровождалось значительным выделением водорода. По-видимому, можно считать, что обнаруженная нами периодичность колебаний потенциала в процессе отложения цинка целиком обусловливается периодическими явлениями, связанными с выделением водорода в виде газообразной фазы. Отсутствие простой зависимости периода колебаний от плотности тока в случае осаждения цинка, в отличие от разряда ионов одного водорода, может быть объяснено тем, что в первом случае происходит одновременный разряд ионов металла и водорода, из которых только выделение водорода вызывает колебания потенциала катода, однако количество выделяющегося водорода при этом не является простой функцией плотности тока.

Осциллограммы, характеризующие разряд ионов водорода на неочищенной поверхности меди, сходны с осциллограммами, полученными для процесса разряда водорода на цинке. При совместном разряде ионов меди и водорода при высоких плотностях тока наблюдаются значительные колебания потенциала. Сопоставление того и другого процесса позволяет сделать заключение, что в последнем случае колебания потенциала также обусловлены периодическим выделением водорода. Поверхность при этом

периодически освобождается от газа, а раствор перемешивается. Подобное явление отмечал в своей работе М. А. Лошкарев с сотрудниками [6].

При сопоставлении осциллограмм для процессов осаждения латуни и сплава медь-свинец можно отметить общий характер колебаний потенциала, обусловленный выделением водорода. Однако в случае сплава медь — свинец наблюдались и более длительные периоды в изменении потенциала. Такие же длительные изменения потенциала наблюдались и в случае осаждения сплава никель — кобальт. При исследовании поперечных шлифов осадков этих сплавов была обнаружена их слоистость.

Подсчет времени образования одного слоя в осадке показал, что длительные периоды колебания потенциала во времени совпадают с продолжительностью образования одного слоя. Таким образом, длительные периоды изменения потенциала при электроосаждении сплавов медь — свинец и никель — кобальт связаны, по-видимому, с образованием слоистых осадков. Образование последних в данном случае могло бы казаться подтверждением поочередного накопления ионов с последующим их периодическим разрядом, однако на основании данных рентгенографического анализа было установлено, что в случае сплава медь — свинец образуется довольно однородный пересыщенный твердый раствор свинца в меди. Таким образом все слои осадка представляют собой одну фазу, а — следовательно, разряд ионов и в данном случае происходит одновременно.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при осаждении сплавов медь — свинец и никель — кобальт обнаруженные изменения потенциала имели большой период колебаний, внутри которых происходили колебания с меньшим периодом.

2. Установлено, что большие периоды изменения потенциала катода, отмеченные на осциллограммах, полученных при осаждении сплавов никель-кобальт и медь-свинец, соответствуют времени образования одного слоя в осадках.

3. С целью выяснения природы колебаний потенциала в процессе осаждения сплава, сопровождающегося выделением водорода, были получены осциллограммы для процесса разряда ионов водорода на меди и цинке из цианистого раствора и было показано, что потенциал катода при разряде ионов водорода периодически меняется.

4. Установлено, что колебания потенциала с малым периодом при выделении сплавов обусловлены процессом выделения водорода.

5. Не было обнаружено существенной разницы в характере изменения потенциала катода в процессе разряда ионов с образованием сплавов, относящихся к различным типам диаграмм равновесия.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
4.IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова, Журн. физ. химии, 31, 2281, 1957.
2. Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова, Журн. физ. химии, 30, 872, 1956.
3. А. И. Стабровский, Журн. прикл. химии, 24, 471, 1951.
4. E. Raub, A. Engel, Zs. Metallkunde, 42, 485, 1950.
5. А. Городецкая и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 4, 529, 1933; Б. Н. Кабанов и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 4, 534, 1933; Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 4, 549, 1933.
6. М. А. Лошкарев, В. Сотникова и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 21, 228, 1947.

SOME PBOBLEMS IN THE THEORY OF THE ELECTRODEPOSITION OF ALLOYS

V. AN OSCILLOGRAPHIC INVESTIGATION OF THE CATHODE POTENTIAL IN THE DEPOSITION OF ALLOYS OF THE SYSTEM COPPER-ZINC, COPPER-LEAD AND NICKEL-COBALT

***Yu. M. Polukarov* and *K. M. Gorbunova* (*Moscow*)**

Summary

The paper presents the results of an oscillographic investigation of the changes in the cathodic potential with time, depending upon the character of the alloy being formed (solid solution or an eutectic type of system). The investigation of the process of deposition was made on the alloys copper-zinc, copper-lead and nickel-cobalt. Based on these results, as well as those of supplementary experiments recording the cathodic potential in the process of copper and zinc deposition from the cyanide solution and the evolution of hydrogen at the copper and zinc surfaces, it has been established that the fluctuation in the potential during the precipitation of alloys is caused by the joint evolution of hydrogen. No specificities have been observed in the nature of the cathodic potential change during deposition of various types of alloys.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. П. Крешков, Ю. Я. Михайленко и Э. А. Кириченко

В предыдущей работе мы исследовали инфракрасные спектры поглощения некоторых мономерных кремнийорганических соединений [1]. В данной статье описывается исследование инфракрасных спектров поглощения высокомолекулярных кремнийорганических соединений, получаемых на основе взаимодействия алкил-(арил-)силанолов, алкил-(арил-) хлорсиланов и этоксисиланов с продуктами начальной конденсации глицерина и фталевого ангидрида, а также анилина и формальдегида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез осуществлялся методами, описанными в литературе [2]. Исходные и синтезированные соединения были подвергнуты очистке химическими и физическими методами. О степени чистоты соединений мы судили по температурам кипения, удельным весам, коэффициентам преломления и инфракрасным спектрам поглощения.

Инфракрасные спектры поглощения снимались на отечественном спектрофотометре марки ИКС-11. Источником излучения служил штифт ИКР-1, который нагревался стабилизированным (феррорезонансный стабилизатор) током силой 0,8 А при напряжении 127 V. Приемником инфракрасных лучей служил вакуумный компенсированный радиационный термоэлемент, имеющий манганиновый и константановый спаи. Для усиления термотоков использовался фотоэлектрооптический усилитель ФЭОУ-15 системы Козырева. В качестве диспергирующего элемента применялись призмы из NaCl и LiF.

Измерения производились в интервале от 2,5 до 15 μ. Съемка спектров поглощения дифенилсиландиола, триметилхлорсилана, диметилдихлорсилана, тетраэтоксисилана производилась в 20%-ных растворах этих веществ в четыреххлористом углероде в интервале от 2 до 10 μ и в сероуглероде от 10 до 15 μ.

Глицеринофталевая смола, модифицированная касторовым маслом, а также продукты ее сочетания с дифенилсиландиолом, триметилхлорсиланом, диметилдихлорсиланом и тетраэтоксисиланом исследовались в виде пленок толщиной 18—20 μ. Измерение толщины пленок производилось на вертикальном длиномере марки ИЗВ-1 с точностью до 1 μ. Пленки высаживались из растворов этих веществ в ацетоне на пластины из KCl или NaCl и высушивались для полноты удаления растворителя в вакуум-эксикаторе.

Анилиноформальдегидная смола и продукты ее взаимодействия с триметилхлорсиланом и диметилдихлорсиланом исследовались в виде таблеток (d = 1,5 *см*, вес 250 *мг*), получаемых прессованием порошков KBr и исследуемого вещества [3, 4]. Прессование производилось под давлением 7—8 *т/см*^{2}, на 1 *г* KBr бралось 10 *мг* порошка исследуемого вещества.

Были сняты инфракрасные спектры поглощения как исходных, так и конечных продуктов сочетания.

На рис. 1—15 приведены кривые пропускания — T ($T = I/I_0 \cdot 100$) исследованных соединений.

Инфракрасный спектр поглощения анилиноформальдегидной смолы приведен на рис. 1.

При 2,94—2,98 μ расположены полосы поглощения, обусловленные N — H- и O — H-связями. Разрешение полос затруднено наличием водородной связи N—H...O и O—H...N.

При 3,119; 3,330; 3,368; 3,503; 3,537 μ наблюдаются полосы поглощения, обусловливаемые колебаниями связи С —Н в бензольном кольце и в метиленовых группах.

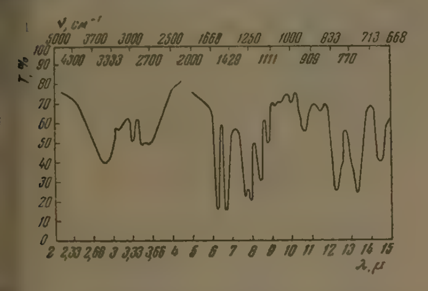


Рис. 1. Инфракрасный спектр поглощения анилиноформальдегидной смолы

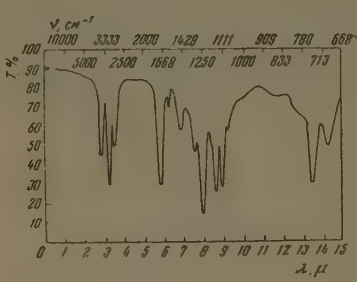


Рис. 2. Инфракрасный спектр поглощения глифталевой смолы, модифицированной касторовым маслом

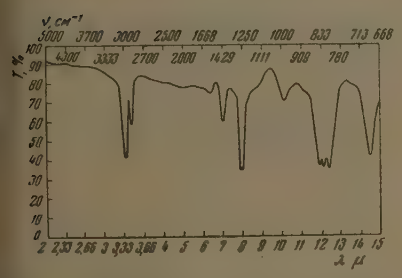


Рис. 3. Инфракрасный спектр поглощения диметилдихлорсилана

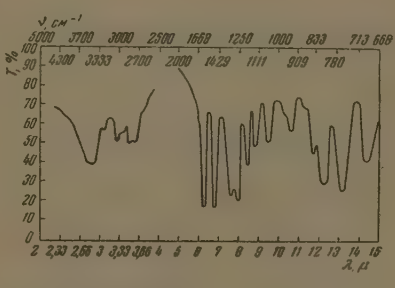


Рис. 4. Инфракрасный спектр поглощения продукта взаимодействия анилиноформальдегидной смолы с диметилдихлорсиланом

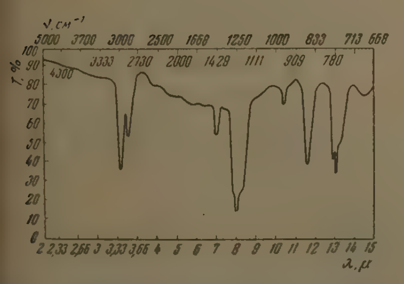


Рис. 5. Инфракрасный спектр поглощения триметилхлорсилана

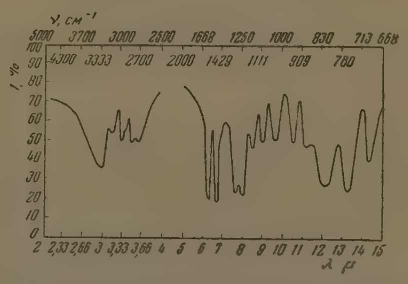


Рис. 6. Инфракрасный спектр поглощения продукта взаимодействия анилиноформальдегидной смолы с триметилхлорсиланом

Три сильные полосы между 10 и 15 μ характеризуют бензольное кольцо с различными замещениями [5—6]. Имеющиеся в нашем спектре полосы поглощения при 10,15; 12,30; 13,25 и 14,40 μ указывают на наличие в смоле орто- и пара- двух- и трехзамещенных бензольного кольца (типа 1, 3, 5).

Полоса при 7,80—8,00 μ имеется в спектре анилина и может быть отнесена, вероятно, к связи C — N [7]. Однако в спектре смолы эта полоса раздвоена. В литературе [8] есть указание на то, что такое раздвоение происходит в случае замещения одного водорода аминогруппы на радикал с образованием соединения типа $C_6H_5NHCH_3$.

Полосы поглощения между 6 и 7 μ могут быть отнесены к колебаниям бензольного кольца [9] и деформационным колебаниям в аминогруппе —

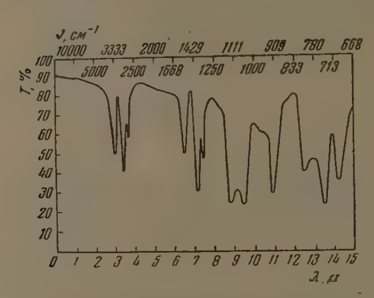


Рис. 7. Инфракрасный спектр поглощения дифенилсиландиола

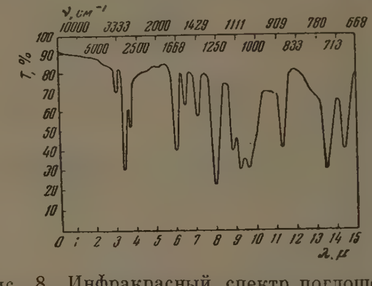


Рис. 8. Инфракрасный спектр поглощения продукта взаимодействия глифталевой смолы с дифенилсиландиолом

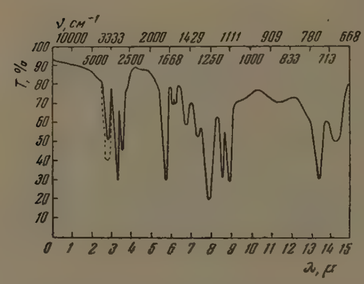


Рис. 9. Инфракрасные спектры поглощения глифталевых смол: *1* — № 1; *2* — № 2

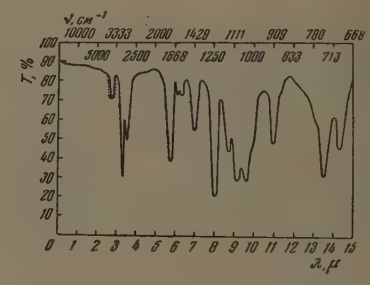


Рис. 10. Инфракрасные спектры поглощения лаков: *1*—№ 1; *2* — № 2

NH_2 [10, 11]. Есть данные о том, что деформационные колебания NH_2-группы обусловливают полосу при 10,39 μ [12]. Возможно, что полоса при 10,5 μ обусловлена именно этими колебаниями.

Полученные нами результаты исследования инфракрасных спектров поглощения глифталевой смолы, модифицированной касторовым маслом (рис. 2), согласуются с данными, имеющимися в литературе [13, 14]. Согласно этим данным три сильные полосы при 7,95; 8,75 и 9,00 μ обусловлены эфирными группами фталевой кислоты и масляного компонента. Обе полосы при 14 μ указывают на ортозамещенное бензольное кольцо фталевой кислоты; дуплет около 6,2 μ относится к обертону двух полос около 14 μ; полоса при 5,8 μ обусловливается карбонильной группой. Свободные гидроксильные группы обусловливают поглощение при 2,98 μ, а колебания связи C — H в метильных и метиленовых группах полосы при 3,4 μ. Эти данные подтверждают представление о механизме реакции образования глифталевой смолы, высказываемое рядом авторов и обобщенное в работе И. П. Лосева и Г. С. Петрова [15]. Мнение о том, что в процессе конденсации могут образовываться двойные связи, высказанное И. Шайбером и К. Зидичем [16], не подтверждается, так как полоса при 6,10—6,27 μ, соот-

ветствующая поглощению C=C связи, в спектрах глифталевой смолы нами не обнаружена.

При изучении продуктов взаимодействия анилинформальдегидной смолы с диметилдихлорсиланом и триметилхлорсиланом (рис. 1, 3—6) установлено в спектрах конечных продуктов появление нового максимума поглощения при 9,6 μ, отсутствующего в спектрах исходных продуктов. Появление этой полосы поглощения может служить доказательством появления новой атомной группировки Si — O, отсутствующей в исходных веществах, так как полоса при 9,6 μ является характерной для Si — O [17].

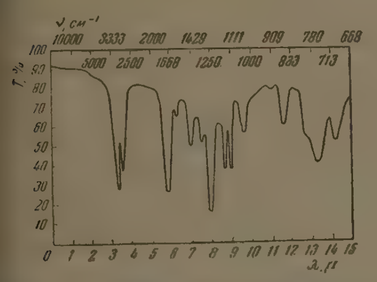


Рис. 11. Инфракрасный спектр поглощения продукта взаимодействия глифталевой смолы с триметилхлорсиланом

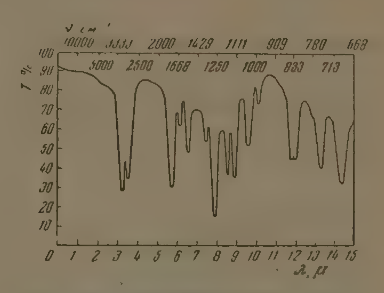


Рис. 12. Инфракрасный спектр поглощения продукта взаимодействия глифталевой смолы с диметилдихлорсиланом

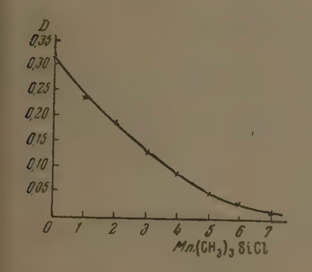


Рис. 13. Изменение $D = \lg \frac{I_0}{I}$ при 3 μ в зависимости от количества $(CH_3)_3SiCl$, введенного в смолу

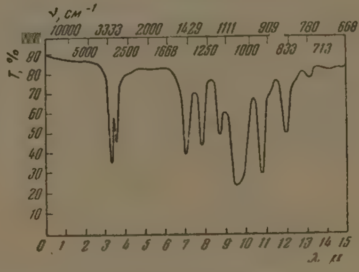


Рис. 14. Инфракрасный спектр поглощения этилового эфира орто-кремневой кислоты

В спектрах поглощения конечного продукта взаимодействия глицеринофталевой смолы с дифенилсиландиолом установлено значительное уменьшение поглощения при 2,98 μ, характеризующее поглощение OH-групп, по сравнению со спектрами исходных веществ (рис. 2, 6—8). Это говорит об уменьшении числа свободных гидроксильных групп в конечных продуктах по сравнению с исходными.

Были сопоставлены спектры двух высокомолекулярных соединений (№ 1 и № 2), полученных различными методами, и продуктов, полученных на их основе (лак № 1 и № 2) (рис. 9 и 10).

При взаимодействии глицеринофталевой смолы с триметилхлорсиланом и диметилдихлорсиланом (рис. 2, 5, 3, 11 и 12) в спектре конечного продукта установлено почти полное исчезновение полосы поглощения при 2,98 μ и появление новой полосы поглощения при 9,6 μ. Первое указывает на сильное уменьшение числа гидроксильных групп. Второе может служить доказательством появления новой атомной группировки Si — O, отсутствующей в исходных веществах.

Интенсивность поглощения при 2,98 μ уменьшается по мере увели-чения количества вводимого алкилхлорпроизводного силана (рис. 13

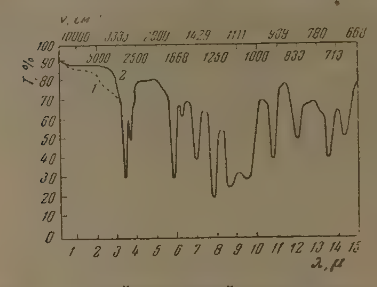


Рис. 15. Инфракрасный спектр поглощения продукта взаимодействия глифталевой смолы с этиловым эфиром орто-кремневой кислоты: *1* — № 1; *2* — № 2

В случае взаимодействия глицери-нофталевой смолы с тетраэтоксисила-ном (рис. 2, 14, 15) в спектрах конеч-ных продуктов установлено уменьше-ние интенсивности поглощения пр 2,98 μ по сравнению с исходными веще-ствами. По мере высушивания конеч-ного продукта в тонком слое интен-сивность полосы уменьшается, по-ви-димому, за счет продолжающегося процесса.

Все вышесказанное дает возмож-ность утверждать, что во всех случаях сочетания высокомолекулярных орга-нических соединений с кремнийорганическими соединениями имеет место химический процесс, идущий за счет взаимодействия гидроксильных групп начальных продуктов конденсации и функциональных групп соответствующих кремнийорганических соединений.

В общем виде указанные процессы могут протекать с образованием следующих соединений.

I. Для кремнийорганических анилино-формальдегидных смол:

а) $\ldots - \underset{C_6H_5}{N} - CH_2 \left[- \underset{C_6H_5}{N} - CH_2 - \right]_n - \underset{C_6H_5}{N} - CH_2OH;$

б) $\ldots - C_6H_3(NH_2) - CH_2 \left[- C_6H_3(NH_2) - CH_2 - \right]_n - C_6H_3(NH_2) - CH_2OH$

в) $H_2N - C_6H_3(\vdots CH_2) - CH_2 - C_6H_3(CH_2OH) - NH_2;$

$$n\, R_c\, CH_2OH + R_{4-n}\, SiX_n \xrightarrow{-n\,HX} [R_c\, CH_2 - O]_n\, SiR_{4-n},$$

где R_c — сложный органический радикал анилино-формальдегидной смолы; X — Cl, OH, OR и другие функциональные группы кремнийорганических соединений; R — алкильный и арильный радикал кремнийорганических соединений.

II. Для кремнийорганических глифталевых смол:

а) $\ldots - OOCC_6H_4COO - CH_2 - CH\,(OH) - CH_2OH;$

б) $\ldots - OOCC_6H_4COO - CH_2 - CH\,(OH) - CH_2 - OOCC_6H_4COO - \ldots$

$$\ldots - OOCC_6H_4COO - CH_2 - \underset{\underset{\underset{\underset{\underset{\underset{\ldots - OOCC_6H_4COOCH_2 - CH - CH_2 - OOCC_6H_4COO - \ldots}{|}}{O}}{|}}{CO}}{|}}{\overset{|}{O}-CO-C_6H_4}}{CH} - CH_2 - OOCC_6H_4COO - \ldots$$

$$n\,R_c\,CH_2 - CH\,(OH) + R_{4-n}\,SiX_n \xrightarrow{n\,HX} [R_cCH_2 - CH - O]_nSiR_{4-n}.$$

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследованы инфракрасные спектры поглощения анилиноформальдегидной смолы и высокомолекулярных кремнийорганических соединений, получаемых на основе взаимодействия начальных продуктов конденсации анилина и формальдегида с триметилхлорсиланом и диметилдихлорсиланом, а также начальных продуктов конденсации глицерина и фталевого ангидрида с дифенилсиландиолом, триметилхлорсиланом, диметилдихлорсиланом и тетраэтоксисиланом.

2. Установлено, что между молекулами анилиноформальдегидной смолы и молекулами диметилдихлорсилана и триметилхлорсилана, а также между молекулами глифталевой смолы и молекулами дифенилсиландиола, триметилхлорсилана, диметилдихлорсилана и тетраэтоксисилана имеет место химический процесс, обусловливаемый взаимодействием гидроксильных групп высокомолекулярных органических соединений с активными атомами или функциональными группами исходных кремнийорганических соединений.

Химико-технологический
институт имени Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
7.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Крешков, Ю. Я. Михайленко, Г. Ф. Якимович, Журн. физ. химии, 28, 537, 1954.
2. А. П. Крешков, Кремнийорганические соединения в технике (2-е издание), Промстройиздат, 1956.
3. U. Z. Schiedt, Zs. Naturforschungen, 7, 270, 1952; 8, 66, 1953.
4. E. Tahr, W. D. Neumann, Angew. Cheme, 67, 277, 1955.
5. J. Bomstein, Anal. Chem., 25, 512, 1953.
6. H. L. Mc Murry, V. Thornton, Anal. Chem., 24, 318, 1952.
7. N. B. Colthy, Journ. Opt. Soc. Amer., 40, 394, 1950.
8. R. B. Barnes, U. Liddel, V. Z. Williams, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.), 15, 659, 1943.
9. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М., 1949.
10. M. Treymann, Ann. chimie, 11, 1, 1939.
11. H. Lenorman, Bull. Soc. chim. France, 15, 33, 1948; Ann. chimie, 5, 459, 1950.
12. P. Tuomikoski, Journ. phys. et Radium, 15, 313, 1954.
13. O. D. Chreve, Anal. Chem., 24, 1693, 1952.
14. W. Brugel, Farbe u. Lack, 11, 443, 1953.
15. И. П. Лосев и Г. С. Петров, Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951.
16. И. Шайбер, К. Зендич, Искусственные смолы, Госхимиздат, 1933.
17. А. П. Крешков, В. А. Борк, Л. В. Мышляева, Г. Д. Нессонова, Анализ кремнийорганических соединений, Госхимиздат, 1954.

INFRA-RED SPECTROSCOPIC STUDY OF HIGH MOLECULAR ORGANOSILICON COMPOUNDS

A. P. Kreshkov, Yu. Ya. Mikhailenko **and** ***E. A. Kirichenko*** *(Moscow)*

S u m m a r y

The infra-red absorption spectra of the initial and final products of the interactio of glycerine and phthalic anhydride with diphenylsilanediol, trimethylchlorosilane, tri methyldichlorosilane and tetraethoxysilane and of aniline and formaldehyde with trime thylchlorosilane and dimethyldichlorosilane have been investigated.

A chemical reaction was found to occur between the molecules of the aforementioned substances, owing to the interaction of the hydroxyl groups of the high molecular organic compounds with active atoms or functional groups (Cl, OH, OR) of the organosilicons.

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

А. И. Гельбштейн и М. И. Темкин

В реакции газообразного олефина с серной кислотой химическому взаимодействию предшествует растворение газа в жидкости. При этом скорость диффузии существенно влияет на наблюдаемую скорость всего процесса.

В ряде работ осуществлялись измерения скорости поглощения олефинов серной кислотой [1—3]. Отсутствие анализа влияния диффузионных процессов не позволяет использовать полученные в этих работах данные для теоретической трактовки кинетики.

Х. Р. Рустамов и Н. М. Чирков исследовали поглощение бутилена серной кислотой [4], используя метод тонких пленок кислот, что позволило изучать процесс в кинетической области.

В настоящей работе исследована кинетика реакций поглощения этилена и пропилена серной кислотой в диффузионной области. Измерялась скорость поглощения олефина неподвижным слоем жидкости большой толщины при постоянном давлении абсорбируемого газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке. Реактором служил стеклянный цилиндрический сосуд *1* диаметром 80 *мм*, помещавшийся в водяном термостате *10*. В реактор наливалось 100 *мл* серной кислоты.

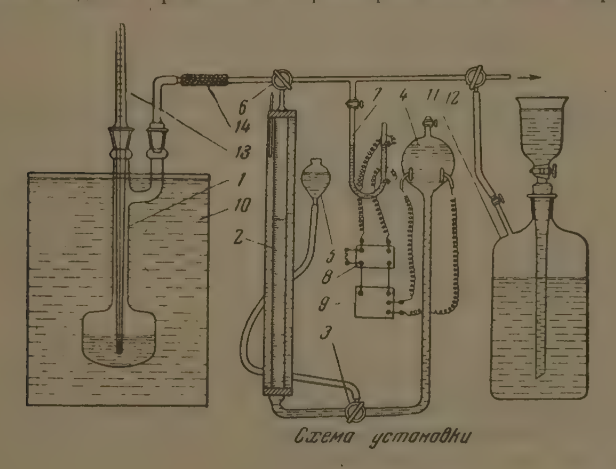


Схема установки

При проведении исследований диффузионных процессов, колебания температуры с малой амплитудой, но частые, более вредны, чем несколько бо́льшие, но протекающие медленно. Поэтому для обеспечения постоянства температуры применялись устройства, стабилизирующие напряжение на клеммах нагревателя, а не реле, действующие по принципу включения — выключения тока.

Постоянство давления при поглощении обеспечивалось специальным устройством. Газовая бюретка *2* емкостью 100 *мл* через трехходовой кран *3* соединялась с электролизером *4* и с манометрической грушей *5*, заполненными насыщенным водным раствором

сернокислого магния. Бюретка трехходовым краном *6* соединялась с реактором *1* и открытым контактным манометром *7*, заполненным водой. Платиновые контакты манометра подключались к клеммам электронного реле *8*, через которое переменный ток сети поступал в селеновый выпрямитель *9*, а затем на платиновые электроды электролизера *4*. При поглощении олефина кислотой уровень воды в контактном манометре смещается, размыкаются контакты и электронное реле включает ток, питающий электролизер. Образующийся гремучий газ вытесняет раствор из электролизера в бюретку, благодаря чему давление в бюретке восстанавливается.

Из газометра *11* в эвакуированную систему впускался олефин, причем сначала заполнялась газовая бюретка, а затем реактор. Промежуток времени от момента пуска газа в реактор до момента первого отсчета по бюретке составлял около 30 сек. Этилен и пропилен получались дегидратацией этилового или соответственно изопропилового спиртов над осью алюминия при 350° С. Газы освобождались от углекислоты, альдегидов, эфиров и высших непредельных углеводородов.

СКОРОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗА НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОСТЬЮ

Рассматриваемая задача может быть сформулирована следующим образом: газ растворяется в неподвижной жидкости и вступает с ней в реакцию со скоростью, пропорциональной концентрации; требуется найти выражение, связывающее наблюдаемую скорость поглощения с константой скорости химической реакции.

Предположение о возможности описания скорости реакции между газом и жидкостью уравнением первого порядка оправдано, когда поглощение осуществляется в условиях большого избытка жидкости. При этом можно считать реакцию необратимой. Далее предполагается, что равновесие между газовой фазой и непосредственно примыкающим к ней слоем жидкости устанавливается мгновенно и подчиняется закону Генри. Если толщина слоя жидкости достаточна велика, то по истечении некоторого начального периода устанавливается стационарный режим процесса, характеризующийся постоянной скоростью поглощения. В этом случае применимо уравнение

$$D\frac{d^2c}{dx^2} - kc = 0, \tag{1}$$

где D — коэффициент диффузии, c — концентрация реагирующего вещества, k — константа скорости, x — расстояние от поверхности жидкости. Интегрирование (1) дает

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)^2 = \frac{k}{D}c^2 + A, \tag{2}$$

где A — постоянная. В удаленных от поверхности слоях жидкости $c = 0$ и $dc/dx = 0$; следовательно, $A = 0$. Отсюда

$$\frac{dc}{dx} = c\sqrt{\frac{k}{D}}. \tag{3}$$

Значение c при $x = 0$, которое обозначим c_0, соответствует величине растворимости в условиях, при которых осуществляется поглощение. Скорость поглощения при стационарном режиме

$$W_{\text{ст}} = DS\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}, \tag{4}$$

где S — сечение сосуда.

Из уравнений (3) и (4) следует, что

$$W_{\text{ст}} = Sc_0\sqrt{kD}. \tag{5}$$

Более общим является рассмотрение, не предполагающее стационарного течения процесса поглощения. При нестационарном режиме концентрация c (x, t) подчиняется уравнению

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - kc, \tag{6}$$

где t — время.

По-прежнему предполагая толщину слоя жидкости весьма большой, задаемся начальными и граничными условиями:

$$\begin{aligned} &c(0,\ t) = c_0 \quad \text{для } t > 0, \\ &c(x,\ 0) = 0 \quad \text{для } x > 0. \end{aligned} \tag{7}$$

Дифференциальное уравнение (6) путем подстановки $c = ue^{-kt}$ [5] преобразуется в

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \tag{8}$$

При этом начальные и граничные условия заменяются следующими:

$$\begin{aligned} &u(0,\ t) = c_0e^{-kt} \quad \text{для } t > 0; \\ &u(x,\ 0) = 0 \quad \text{для } x > 0. \end{aligned} \tag{9}$$

Решение уравнения (8) при условиях (9) аналогично решению первой краевой задачи для уравнения теплопроводности [5] и приводит к следующему выражению для скорости поглощения газа весьма толстым слоем химически реагирующей с ним жидкости:

$$W = Sc_0\left[\sqrt{\frac{D}{\pi t}}\,e^{-kt} + \sqrt{kD}\,\Phi\left(\sqrt{kt}\right)\right]. \tag{10}$$

Здесь использовано обозначение интеграла вероятности:

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-\alpha^2}\,d\alpha. \tag{11}$$

При $t \gg 1/k$ первым членом суммы уравнения (10) можно пренебречь. Кроме того, как известно, при $z \gg 1$, $\Phi(z) \approx 1$. Таким образом, при $t \gg 1/k$ мы вновь приходим к уравнению (5).

При условии $t \ll 1/k$, характеризующем начальный период поглощения, пренебрежимо малым становится второй член суммы, и уравнение (10) сводится к приближенному равенству:

$$W_{нач} = Sc_0\sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \tag{12}$$

Это выражение идентично с полученным ранее Стефаном [6] при решении задачи о диффузии газа в химически индиферентную жидкость. В случаях, когда скорость поглощения в начальный период доступна измерению, уравнение (12) позволяет рассчитать величину $c_0\sqrt{D}$. При наличии данных о начальной и стационарной скоростях поглощения константа скорости химического взаимодействия может быть найдена из соотношения:

$$\frac{W_{ст}}{W_{нач}} = \sqrt{k\pi t}. \tag{13}$$

Таким образом, k в принципе может быть найдена из данных о скоростях поглощения без знания величин c_0 и D. Однако величины $W_{нач}$ не во всех случаях доступны измерению. Если скорость химического взаимодейст-

вия велика, измерения величин $W_{нач}$ требуют применения специальной методики.

Методика измерений, примененная в настоящей работе, не обеспечивает надежности измерений в области начального периода. По этой причине расчет констант скорости химического взаимодействия олефинов с серной кислотой проводился на основе экспериментальных значений стационарной скорости поглощения по уравнению (5) в сочетании со значениями c_0 и D, полученными независимо от кинетических измерений.

Условия эксперимента и результаты измерения и расчетов приведены в табл. 1 и 2.

Вычисление констант скорости по уравнению (5) требует знания величин коэффициента диффузии D и растворимости c_0 олефина в серной кислоте в условиях опыта. Расчет коэффициентов диффузии был проведен по уравнению Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta}, \tag{14}$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, r — радиус диффундирующей частицы, η — коэффициент вязкости среды. Хотя уравнение (14) строго применимо лишь к коллоидным частицам, оно, как известно, дает удовлетворительные результаты и для частиц молекулярных размеров. Для расчета радиуса диффундирующих молекул были использованы величины критических объемов $v_{кр}$, принимая согласно ван-дер-Ваальсу, что объем молекул равен $\frac{1}{12} v_{кр}$.

Для этилена $r = 1{,}61 \cdot 10^{-8}$ *см*, для пропилена $r = 1{,}81 \cdot 10^{-8}$ *см*. Значения коэффициентов вязкости растворов серной кислоты при различных температурах были взяты из справочников.

Непосредственное измерение растворимости этилена и пропилена в серной кислоте невозможно вследствие протекания химической реакции между олефином и кислотой. Однако величины c_0 могут быть получены косвенным путем. Из измерений Христоффа [7] следует, что растворимость многих газов в воде и в концентрированной серной кислоте (95,6 вес. %) практически одинакова. С изменением концентрации серной кислоты от 0 до 95,6% растворимость газов проходит через минимум при содержании H_2SO_4, близком к 50%. В интервале концентраций серной кислоты от 95,6 до 61,6% растворимость газов уменьшается в среднем на 1,5% при снижении концентрации кислоты на 1%. Было принято, что растворимости этилена и пропилена подчиняются тем же закономерностям. На основании литературных данных о растворимости этих олефинов в воде [8, 9] при различных температурах были рассчитаны значения растворимости этилена и пропилена в серной кислоте.

Нестрогость использованных методов расчета D и c_0 может лишь незначительно исказить абсолютные величины констант скорости и в еще меньшей мере — форму зависимости их от температуры и концентрации кислоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с уравнением

$$k = k_0 e^{-E/RT} \tag{15}$$

были определены кажущиеся значения энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0 и их зависимость от состава поглощающего раствора (табл. 1 и 2). Различие в реакционной способности этилена и пропилена проявляется в различии величин E, величины k_0 практически одинаковы. При увеличении концентрации поглощающих растворов сер-

ой кислоты E падает, а k_0 растет. Аналогичный эффект был ранее отмечен ри изучении кинетики распада муравьиной кислоты в средах H_2SO_4— $_2O$ и P_2O_5 — H_2O [10]. Согласно Гамметту [11] константы скорости k яда реакций в сильно кислых средах пропорциональны кислотности среды $_0$:

$$k = mh_0. \tag{16}$$

ростейший вывод [11] уравнения (16) предполагает, что реакция начи-ается с быстрого обратимого присоединения протона к реагирующему еществу, за которым следует мономолекулярное превращение продукта рисоединения.

Значения функции кислотности $H_0 = -\lg h_0$ [13] и величины $\lg (k/h_0)$ аны в табл. 2. При данной температуре величины $\lg (k/h_0)$ не постоянны, а акономерно меняются с изменением состава системы H_2SO_4— H_2O. Было юказано [10], что соотношение (16) не является строгим, поскольку оно не читывает изменения энергии активации с изменением кислотности среды. Поэтому отсутствие точной пропорциональности между константой ско-ости и кислотностью среды не может само по себе служить препятствием для предположения, что механизм реакции отвечает упомянутому выше простейшему выводу уравнения (16).

Вероятна следующая схема процесса, которая в отношении стадий 17) и (18) совпадает со схемой Тафта [12]:

$$>C=C< + H^+ \rightleftarrows >C\overset{H^+}{\uparrow}C< \tag{17}$$

$$>C\overset{H^+}{\uparrow}C< \rightarrow >CH-C^+< \tag{18}$$

$$>CH-C^+< + HSO_4^- \rightarrow >CH-\overset{|}{\underset{|}{C}}-SO_4H \tag{19}$$

$$>CH-C^+< + H_2O \rightarrow >CH-\underset{\underset{H\ \ H}{O^+}}{C}< \tag{20}$$

Реакция образования кислого эфира (19) и реакция образования оксо-ниевого соединения спирта с серной кислотой (20) протекают параллельно; соотношение их скоростей зависит от концентрации кислоты и темпера-туры. Схема предполагает, что образованию уитморовского карбониевого иона предшествует образование π-комплекса по Дьюару [14]. Переход π-комплекса в конфигурацию карбониевого иона, реакция (18), является лимитирующей стадией процесса. Медленность реакции (18) может быть связана с тем, что она требует перестройки сольватной оболочки. Так как в системе устанавливается равновесие (17), получаем выражение для концен-трации π-комплекса

$$c_\pi = Kch_0. \tag{21}$$

Здесь K — константа равновесия реакции (17), выраженная в терминах активностей, c — концентрация олефина. Скорость реакции (18) можно выразить уравнением

$$\omega = k_1^* \frac{f_\pi}{f^{\neq}} c_\pi, \tag{22}$$

Таблица 1

Поглощение этилена серной кислотой

Концентрация H_2SO_4, вес. %	Температура, °C	Растворим. $c \cdot 10^3$ $\frac{см^3}{см^3}$	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^6$, $\frac{см^2}{сек}$	Стационарн. скорости поглощения $W_c \cdot 10^5$ $\frac{см^3}{сек \cdot см}$,	Константа скорости $k \frac{см^3}{сек \cdot см^3}$,	E, $\frac{кал}{моль}$	$\lg k_0$	Функция кислот. H_0	$\lg \frac{k}{h_0}$	A, $\frac{кал}{моль}$	$\lg B$
85,3	60	4,81	2,31	4,70	0,40	13 300	8,3	−7,66	−8,06	17 200	3,2
	70	4,56	2,85	6,50	0,71			−7,59	−7,74		
	80	4,39	3,37	9,00	1,25			−7,52	−7,42		
86,0	50	5,30	1,69	4,38	0,40	13 200	8,5	−7,81	−8,21	16 700	3,1
	60	4,87	2,32	6,52	0 75			−7,74	−7,87		
	70	4,62	2,80	8,95	1,33			−7,67	−7,55		
	80	4,45	3,33	11,90	2,16			−7,60	−7,27		
88,2	30	7,20	0,87	3,96	0,40	12 800	8,8	−8,17	−8,57	16 300	3,2
	40	6,14	1,14	5,45	0,69			−8,09	−8,25		
	50	5,51	1,56	9,00	1,45			−8,03	−7,87		
	60	5,06	2,24	12,1	2,54			−7,94	−7,54		
89,3	30	7,32	0,85	4,96	0,54	12 500	8,8	−8,26	−8,53	16 500	3,4
	40	6,24	1,11	7,10	1,17			−8,19	−8,12		
	50	5,61	1,64	10,7	2,22			−8,12	−7,77		
	60	5,15	2,21	15,9	4,30			−8,04	−7,41		
	70	4,88	2,66	20,8	6,85			−7,96	−7,11		
92,0	30	7,65	0,84	9,14	1,70	12 400	9,2	−8,54	−8,31	15 900	3,2
	40	6,52	1,09	12,4	1,31			−8,46	−7,94		
	50	5,86	1,57	18,3	6,20			−8,38	−7,59		
93,5	40	6,67	1,07	22,6	10,7	12 000	9,4	−8,60	−7,57	15 700	3,4
	50	5,99	1,54	33,0	19,7			−8,52	−7,23		
	60	5,51	2,09	46,6	34,2			−8,44	−6,91		
	70	5,22	2,57	64,8	59,8			−8,36	−6,59		
95,3	30	8,06	0,79	24,5	11,8	12 200	9,9	−8,90	−7,83	15 700	3,5
	40	6,86	1,06	34,2	23,4			−8,81	−7,44		
	50	6,17	1,51	49,7	42,9			−8,73	−7,10		
	60	5,67	2,03	66,5	67,5			−8,64	−6,81		
96,0	30	8,15	0,78	30,6	18,1	11 900	9,8	−8,99	−7,73	15 700	3,6
	40	6,94	1,05	41,7	34,4			−8,90	−7,36		
	50	6,24	1,49	60,7	63,7			−8,81	−7,01		
97,2	15	11,58	0,38	24,1	13,2	11 800	10,5	−9,32	−8,20	15 400	3,5
	20	10,01	0,51	33,0	21,3			−9,27	−7,94		
	30	8,30	0,76	44,0	35,8			−9,18	−7,63		

Таблица 2

Поглощение пропилена серной кислотой

Концентрация H_2SO_4, вес. %	Температура, °C	Растворимость $c_0 \cdot 10^3$ $\frac{см^3}{см^3}$	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^4$ $\frac{см^2}{сек}$	Стационарная скорость поглощения $W_c \cdot 10^4$ $\frac{см^3}{сек \cdot см^2}$	Константа скорости k, $сек^{-1}$	E, $\frac{кал}{моль}$	$\lg k_0$	Функция кислотности H_0	$\lg \frac{k}{h_0}$	A, $\frac{кал}{моль}$	$\lg B$
68,0	15	13,9	1,05	0,88	0,45	12 000	8,7	—5,40	—5,75	13 000	4,1
	20	12,9	1,40	1,23	0,66			—5,42	—5,60		
	30	11,1	1,76	1,50	1,25			—5,37	—5,27		
	40	9,0	2,31	2,00	2,14			—5,32	—4,99		
73,0	15	15,7	0,73	1,45	1,17	12 100	9,2	—6,14	—6,07	13 300	3,7
	20	14,6	1,00	1,85	1,61			—6,11	—5,90		
	30	12,6	1,30	2,55	3,14			—6,06	—5,56		
	40	10,2	1,74	3,07	5,17			—6,01	—5,30		
76,0	15	16,7	0,53	1,77	2,11	11 900	9,4	—6,55	—6,23	13 300	3,5
	20	15,5	0,78	2,40	3,12			—6,53	—6,04		
	30	13,4	1,08	3,22	5,37			—6,48	—5,75		
	40	10,9	1,48	4,39	11,05			—6,43	—5,39		
78,0	10	20,6	0,41	2,42	3,26	11 900	9,6	—6,91	—6,40	13 300	3,5
	20	16,5	0,63	3,32	6,35			—6,86	—6,06		
	30	14,0	0,93	4,77	12,48			—6,80	—5,70		
	40	11,3	1,32	5,96	21,02			—6,74	—5,42		
81,0	10	21,8	0,295	4,57	15,0	11 100	9,8	—7,40	—6,22	13 000	3,9
	15	18,5	0,367	5,78	26,7			—7,37	—5,94		
	20	17,2	0,506	7,10	33,9			—7,34	—5,81		
	30	14,8	0,816	11,08	67,2			—7,29	—5,46		
83,0	10	22,6	0,226	10,70	75,7	10 300	9,8	—7,71	—5,83	12 700	4,0
	15	19,6	0,363	11,75	99,2			—7,67	—5,67		
	20	17,9	0,504	14,80	131,0			—7,64	—5,51		
	30	15,4	0,765	19,70	214,0			—7,57	—5,24		
	40	12,5	1,035	26,50	435,0			—5,50	—5,86		
84,0	10	23,0	0,289	14,7	140,7	10 000	9,9	—7,85	—5,70	12 400	3,9
	15	19,6	0,363	17,3	215,0			—7,82	—5,49		
	20	18,2	0,505	22,0	291,0			—7,78	—5,32		
	30	15,7	0,765	28,8	449,0			—7,71	—5,06		
85,0	15	19,9	0,362	22,6	355,0	9 000	9,6	—7,94	—5,39	12 100	4,1
	20	18,5	0,502	28,1	460,5			—7,90	—5,24		
	30	16,0	0,765	38,6	760,0			—7,83	—4,95		
86,0	10	23,9	0,292	28,8	499	9 000	9,7	—8,09	—5,39	11 800	3,9
	15	20,3	0,363	32,8	711			—8,06	—5,21		
	20	18,9	0,505	39,4	865			—8,02	—5,08		
87,0	10	24,4	0,292	41,0	967	9 400	10,3	—8,18	—5,19	11 200	3,5
	15	20,6	0,363	44,6	1297			—8,15	—5,04		

где k_1^* — константа скорости реакции (18) в бесконечно разбавленном растворе кислоты, f_π и $f^{\neq}$ — коэффициенты активности π-комплекса и переходного состояния при этой реакции в кислоте данного состава.

Уравнения (21) и (22) дают

$$k = \frac{\omega}{c} = k_1^* K \frac{f_\pi}{f^{\neq}} h_0. \qquad (23)$$

Если отношение $f_\pi / f^{\neq}$ не зависит от концентрации кислоты, то равенство (23) приводит к уравнению (16).

Согласно уравнению (23)

$$k = B h_0 e^{-A/RT}, \qquad (24)$$

где

$$B = B_1 e^{\Delta S_\pi^0 / R}, \qquad (25)$$

$$A = A_1 + \Delta H_\pi^0. \qquad (26)$$

Здесь B_1 и A_1 — предэкспоненциальный множитель и энергия активации в уравнении Аррениуса для $k_1 = k_1^* \frac{f_\pi}{f^{\neq}}$, а ΔS_π^0 и ΔH_π^0 — стандартные изменения энтропии и энтальпии при реакции (17). Поскольку кислотность зависит от температуры, величины E и k_0 мы обозначили как кажущиеся. Отметим, кроме того, что величина k_0 отвечает не предэкспоненциальному фактору B, а произведению Bh_0 в том смысле, что k_0 совпадало бы с Bh_0, если бы величина h_0 не зависела от температуры.

Величины A и B, найденные из опытных значений k и h_0 путем построения прямых в координатах $\lg\frac{k}{h_0}, \frac{1}{T}$, приведены в табл. 1 и 2. В отличие от величины $\lg k_0$, меняющейся с изменением кислотности среды, $\lg B$ сохраняет удовлетворительное постоянство, причем его величина практически одинакова для обоих олефинов. Таким образом, подтверждается сделанный выше вывод, что различие в реакционной способности этилена и пропилена обусловлено различием в энергии активации. Изменение энергии активации A с изменением концентрации кислоты свидетельствует о непостоянстве отношения $f_\pi / f^{\neq}$ в средах различного состава. Рассмотренный механизм реакции может быть принят, поскольку в его пользу говорит экспериментально установленное постоянство B при изменении кислотности.

ВЫВОДЫ

Измерены стационарные скорости поглощения этилена и пропилена водными растворами серной кислоты различной концентрации.

С учетом законов диффузии выведены уравнения для скорости поглощения газа неподвижной жидкостью для случая, когда поглощение сопровождается химической реакцией между жидкостью и растворенным газом.

Из стационарных скоростей поглощения определены константы скорости химического взаимодействия этилена и пропилена с серной кислотой при различных условиях.

Найдены кажущиеся и истинные, т. е. учитывающие температурную зависимость кислотности, значения энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Разница в реакционной способности этилена и пропилена обусловлена различием в энергии активации соответствующих реакций.

Истинный предэкспоненциальный множитель не зависит от концентрации кислоты; кроме того, он одинаков для этилена и пропилена.

Причиной отсутствия строгой пропорциональности между константой скорости и кислотностью является зависимость энергии активации от состава кислотной среды.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
15.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Dewis, R. Schuller, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 721, 1930.
2. В. В. Пигулевский, М. В. Рудакова, Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов, вып. 3, 324, 1936.
3. С. А. Назаров и С. С. Хайн, Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов, вып. 3, 455, 1936.
4. Х. Р. Рустамов, и Н. М. Чирков, Журн. физ. химии, **30**, 261, 1956; Доклады АН Уз.ССР, № 7, 43, 1954.
5. А. Н. Тихонов и А. А. Самарский, Уравнения математической физики, ГИТТЛ, 1953, стр. 178—217.
6. Ж. Дюкло, Диффузия в жидкостях, ГОНТИ, 1939, стр. 8.
7. A. Christoff, Zs. phys. Chem., 55, 622, 1906.
8. G. M. Schwab, E. Berninger, Zs. Phys. Chem., A138, 55, 1928.
9. Than, Liebigs, Ann., 123, 187, 1862. A. Seidell, Solubilities of organic compounds, II, 174, 1941.
10. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова и М. И. Темкин, Журн. физ. химии, **30**, 2267, 1956.
11. L. P. Hammett, A. J. Deurup, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 2721, 1932.
L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, London, 1940.
12. R. W. Taft, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 5372, 1952,
R. F. Taft, E. L. Purlee, P. Ries, C. A. Farico, Journ. Amer. Chem, Soc., 77, 1582, 1955.
13. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова и М. И. Темкин, Журн. неорг. химии, **1**, 3, 505, 1956; ДАН, **107**, 1, 108, 1956.
14. M. J. S. Dewar, Journ. Chem. Soc., 406, 777, 1946, M. J. S. Dewar, Bull. Soc. Chim. France, 3—4, 71, 1951.

KINETICS OF THE CHEMICAL INTERACTION BETWEEN PROPYLENE AND SULFURIC ACID

A. I. Gel'bshtein **and** ***M. I. Temkin*** *(Moscow)*

Summary

Measurements have been made of the rates of absorption at various temperatures of ethylene and propylene by aqueous solutions of sulfuric acid (from 85 to 97% by weight H_2SO_4 in the ethylene absorption and from 68 to 87% by weight H_2SO_4 in the case of propylene), and the steady state rates of absorption by a non-moving liquid have been determined.

Equations are gifen for the rate of absorption of a gas by a non-moving liquid for the case when the biffusion is accompanied by chemical interaction between the liquid and the dissolved gas. From the experimental steady state absorption rates and the calculated aproximate values for the diffusion coefficients and the solubility the rate constants of the chemical reaction of ethylene and propylene with sulfuric acid have been determined. The apparent and true (i. e. those accounting for the temperature dependence of the acidity) activation energies and the freguency factor were obtained.

The difference in reactivities between ethylene and propylene is due to the difference in the activation energies of the corresponding reactions. The true freguency factor is independent of the concentration of the acid and is the same for ethylene and propylene.

The reason for the non-existence of strict proportionality between the rate constant and the acidity lies in the dependence of the activation energy on the composition of the acid medium.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССОВ КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

А. И. Красильщиков

За последние годы реакция электрохимического восстановления кислорода подвергалась интенсивному исследованию [1—16].

В настоящее время можно считать установленными следующие факты:

1. Восстановлению в первую очередь подвергаются не атомы, а молекулы адсорбированного кислорода с промежуточным образованием перекиси водорода [6—9].

2. На серебре, золоте и ртути сущность процесса восстановления заключается в прямом присоединении электрона к молекуле кислорода [6—11].

3. Присоединение электрона к молекуле кислорода в большой степени увеличивает ее реакционную активность, уподобляя молекулярный ион кислорода во многих отношениях свободному радикалу [17].

4. На платине и палладии сущность процесса восстановления заключается в химическом взаимодействии растворенной молекулы кислорода с адсорбированным атомом водорода, образовавшимся на электроде в результате разряда, причем насыщение раствора кислородом облегчает адсорбцию атомарного водорода на электроде [8, 9].

5. Катодный и анодный процессы кислородного электрода, как правило, протекают через отличные друг от друга промежуточные стадии и радикалы (пергидроксил и гидроксил), что исключает возможность достижения равновесного потенциала кислородного электрода. Подобное равновесие может быть осуществлено в щелочи в присутствии перекиси водорода [7, 11, 18—22].

В процессе исследования кислородной деполяризации возникли также и другие вопросы, представляющие более общий интерес для электрохимии. Рассмотрению этих вопросов посвящена настоящая статья.

КОЛЕБАНИЯ ПОТЕНЦИАЛА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛ — РАСТВОР

Отличительной особенностью растворения металлов в присутствии кислорода и других окислителей является неравномерный характер коррозии, приводящей иногда к образованию глубоких язв и раковин [23, 24]. При этом необходимо рассмотреть в отдельности причины возникновения очагов кислородной коррозии и механизма их дальнейшего развития и роста.

Возникновение очагов местной кислородной коррозии не связано с наличием примесей или загрязнений в металле и является типичным даже для образцов чистого железа [23]. В связи с этими фактами можно показать, что на поверхности однородного металла, не содержащего посторонних включений, всегда имеются на границе соприкосновения с раствором значительные мгновенные местные разности потенциала. При этом мы будем исходить из представлений, намеченных в предыдущих наших работах [25, 26].

Диффузную часть двойного слоя в первом приближении можно не учитывать, а весь двойной слой приближенно рассматривать как простой гельмгольцевский конденсатор. Заряд и потенциал такого конденсатора должны подвергаться непрерывным колебаниям вокруг среднего значения под влиянием окружающего теплового движения.

Разберем прежде всего случай, когда электрод находится в равновесии с раствором, и воспользуемся обычным методом расчета [27, 28].

Вероятность того, что потенциал отклонится от среднего значения φ_0 до нового значения $\varphi_1 = \varphi_0 + \Delta\varphi$, равна

$$P = P_0 e^{-\Delta W / kT} \qquad (1)$$

ри условии, что ΔW достаточно мало. Здесь ΔW — работа заряжения оверхности от потенциала φ_0 до нового значения φ_1.

Соответственно сказанному

$$\Delta W = \int_{\varphi_0}^{\varphi_1} (q_1 - q_0)\, d\varphi, \tag{2}$$

де $(q_1 - q_0)$ — изменение заряда двойного слоя.

Выражая q в виде функции φ и разлагая эту функцию в ряд Тейлора, находим для приращения обеих величин

$$\Delta q = \frac{a}{1!}\Delta\varphi + \frac{b}{2!}(\Delta\varphi)^2 + \frac{c}{3!}(\Delta\varphi)^3 + \ldots \tag{3}$$

Здесь a, b, c — значения последовательных производных от q до φ.

Соединяя уравнения (2) и (3), произведя интегрирование и ограничиваясь первым членом разложения, находим

$$\Delta W = \frac{1}{2} a (\Delta\varphi)^2. \tag{4}$$

Здесь a — обычное значение постоянной емкости двойного слоя.

Значение P_0 в уравнении (1) можно вычислить, как обычно, исходя из того, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(\varphi)\, d\varphi = 1.$$

Произведя все необходимые вычисления, находим

$$P_0 = \sqrt{\frac{a}{2\pi kT}}.$$

Подставляя указанное значение в уравнение (1) и используя уравнение (4), находим общее выражение

$$P = \sqrt{\frac{a}{2\pi kT}}\, e^{-a(\Delta\varphi)^2/2kT}. \tag{5}$$

Последнее выражение позволяет вычислить среднее квадратичное отклонение скачка потенциала

$$(\Delta\bar{\varphi})^2 = \sqrt{\frac{a}{2\pi kT}} \left(\frac{2kT}{a}\right)^{3/2} \frac{1}{2}\sqrt{\pi} = \frac{kT}{a}; \tag{6}$$

Таким образом, получен обычный результат

$$\Delta\bar{W} = \frac{1}{2} a (\Delta\bar{\varphi})^2 = \frac{kT}{2}.$$

Важно отметить, что в конечный вывод $\Delta\bar{W} = kT/2$ не входят величины, характеризующие данную систему, а только универсальные константы k и T.

Величина $\Delta\bar{\varphi}$ зависит, кроме того, еще и от емкости рассматриваемой площадки.

При комнатной температуре величина kT равна около 0,025 eV.

Для примера рассчитаем колебания величины потенциала для площадки размерами 1 $см^2$, 290° K и $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ эрг/°C, помня, что $\Delta\bar{\varphi} = \sqrt{kT/a}$.

Емкость двойного слоя для железа составляет около 40 $\mu F/см^2$ или около $40 \cdot 9 \cdot 10^5$ эл. ст. единиц емкости. Тогда

$$\Delta\bar{\varphi} = 300 \frac{1{,}37 \cdot 10^{-16} \cdot 290}{40 \cdot 9 \cdot 10^5} \approx 1 \cdot 10^{-8}\ \text{V}.$$

Емкость электрода пропорциональна его поверхности. Отсюда согласно уравне нию (6), найдем для площадки с линейными размерами 10^{-6} *см* $\Delta\overline{\varphi} = 10$ mV и для площадки 10^{-7} *см* — соответственно 100 mV. Однако и эти величины являются лишь средними и в отдельных случаях должны быть значительно более высокими.

Для площадки с линейными размерами 10^{-7} *см*, на которой в данный момент про текает элементарный акт разряда, отклонения потенциала от его среднего значения должны быть порядка IV или выше.

Если мысленно разбить поверхность электрода на отдельные площадки то между ними будут постоянно иметь место значительные мгновенны разности потенциала, которые обусловливают возникновение элементар ных процессов и самого тока обмена между электродом и раствором. Отсю да следует, что потенциал равновесного электрода представляет хотя и термодинамически определимую, но в то же время лишь среднюю стати стическую величину.

ЗАРОЖДЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ОЧАГОВ КИСЛОРОДНОЙ КОРРОЗИИ

В некоторых случаях в неравновесных системах на поверхности метал ла создаются особо благоприятные условия для возникновения более дли тельных местных разностей потенциалов.

Коррозия железа обычно лимитируется скоростью диффузии кислоро да к поверхности металла. При диффузионном протекании электродного процесса сила тока определяется скоростью диффузии и в значительном интервале не зависит от потенциала, который может принимать различ ные значения. Очевидно, в этом случае создаются особо благоприятные условия для возникновения на поверхности электрода длительных мест ных разностей потенциала. Именно поэтому для кислородной коррозии типичным является ее питтинговый характер.

В случае наличия в растворе каких-либо пассиваторов анодная поля ризационная кривая перед наступлением пассивности обычно проходит через такую область поляризации, когда потенциал электрода возрастает при почти неизменной силе тока. В этом случае на поверхности электрода легко возникают длительные местные разности потенциала.

Действительно, при недостаточной или неполной пассивности метал ла на его поверхности легко возникают очаги местной коррозии.

В сильно разбавленных растворах электролитов емкость электрода заметно уменьшается, так как при этом сильно возрастает роль диффузной части двойного слоя. Вследствие этого толщина конденсатора на поверх ности электрода возрастает, и емкость его падает, причем согласно урав нению (6) возрастают связанные с флуктуациями колебания потен циала. Этим обстоятельством, очевидно, объясняется тот известный, но долго остававшийся непонятным факт, что в дестиллированной воде очаги питтинговой кислородной коррозии при прочих равных условиях возникают часто легче, чем в солевых растворах.

Автокаталитический характер дальнейшего развития очагов кисло родной коррозии во многих случаях связан с образованием на поверх ности металла нерастворимых продуктов коррозии и с явлениями диффе ренциальной аэрации. Под слоем образовавшихся продуктов коррозии доступ кислорода оказывается затрудненным, и начинается процесс уси ленного анодного растворения железа. Новые порции ржавчины еще более затрудняют доступ кислорода к данному участку металла, и про цесс развивается на том же участке металла автокаталитически.

ТОКИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ АЭРАЦИИ

Явления дифференциальной аэрации хорошо известны, однако не имеют до сих пор достаточного объяснения, так как остается непонятным, почему затрудненный доступ кислорода к данному участку железного электрода вызывает усиление анодного растворения металла именно на этом участке

В предыдущих наших работах было предположено, что адсорбционная связь кислорода с металлом носит полярный характер [29]. Развивая далее эту мысль, а также высказанные выше соображения о процессе ионизации кислорода, можно предположить, что адсорбированные молекулы кислорода находятся на поверхности электрода в виде ионов кислорода O_2^-, и что сама адсорбция заключается в образовании подобных ионов.

Аналогичным образом недавно было предположено, что атомы водорода адсорбируются на поверхности платины в виде протонов, причем в поверхностном слое металла накапливается эквивалентное количество электронов. Поскольку электронный газ на поверхности вырожден, дополнительные электроны занимают более высокие энергетические уровни, и энергия адсорбционной связи водорода с металлом убывает по мере заполнения поверхности [30].

Такие же рассуждения могут быть применимы и в случае адсорбции кислорода с тем отличием, что адсорбция кислорода связана не с отщеплением, а с присоединением электронов [31, 32].

Рассмотрим два различно аэрированных участка железного электрода. На более аэрированном участке адсорбировано большее количество молекул кислорода и израсходовано на адсорбцию большее количество электронов. Так как поверхностный электронный газ вырожден, то оставшиеся в поверхностном слоем еталла свободные электроды на более аэрированном участке находятся на более низких энергетических уровнях.

Очевидно, свободные поверхностные электроны будут стремиться перескать от менее аэрированного участка к более аэрированному и таким образом переходить с более высоких энергетических уровней на более низкие. При этом на более аэрированном участке электроны будут расходоваться на процесс катодного восстановления кислорода, а на менее аэрированном участке эквивалентное количество ионов металла будет переходить в раствор. Все вместе взятое и составит явление тока дифференциальной аэрации.

ВЫВОДЫ

1. На поверхности раздела металл – раствор всегда имеются значительные мгновенные разности потенциала, обусловленные тепловым движением молекул.
2. Зарождение очагов кислородной коррозии связано с тепловым движением молекул и с наличием некоторых дополнительных благоприятных условий.
3. Предположено, что токи дифференциальной аэрации обусловлены полярным характером адсорбционной связи кислорода с металлом.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
17.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Коррозия металлов в нейтральных электролитах с кислородной деполяризацией, ОНТИ, 1938.
2. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
3. А. Н. Фрумкин, Усп. химии, 18, 9, 1949.
4. В. А. Ройтер, и Р. В. Ямпольская, Журн. физ. химии, 9, 763, 1937.
5. И. Д. Нефедова, и А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 21, 855, 1947.
6. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 332, 1949; 26, 216, 1952.
7. А. И. Красильщиков, Труды Совещ. по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 71.
8. А. И. Красильщиков и В. А. Андреева, Журн. физ. химии, 27, 389, 1953.
9. Т. Н. Белина и А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 28, 1286, 1954; Труды ГИАП, 3, 173, 175, 1954.

10. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 21, 849, 1947.
11. В. С. Багоцкий и Д. Л. Мотов, ДАН, 71, 501, 1950; И. Е. Яблокова и В. С. Багоцкий, ДАН, 85, 599, 1952; В. С. Багоцкий и Е. И. Яблокова, Журн. физ. химии, 27, 1663, 1953; ДАН, 95, 1219, 1954.
12. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 18, 537, 1944; 20, 1187, 1946; сборн. работ по физ. химии, 1947, стр. 403; А. И. Красильщиков и В. А. Андреева, Журн. физ. химии, 20, 1199, 1946; А. И. Красильщиков и Л. М. Волчкова, Журн. прикл. химии, 17, 242, 1944.
13. T. P. Hoar, Proc. Roy. Soc., A142, 628, 1933.
14. P. Delahay, Journ. Electrochem. Soc., 97, 198, 204, 1950; 99, 546, 1952.
15. J. O'M. Bockris a. L. F. Oldfield, Trans. Farad. Soc., 51, 249, 1955.
16. И. Л. Розенфельд и К. А. Жигалова, ДАН, 99, 137, 1954.
17. А. И. Красильщиков, Пробл. кинетики и катализа, 8, 146, 1955.
18. Л. М. Волчкова и А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 441, 1949; Л. М. Волчкова, Л. Г. Антонова и А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 714, 1949.
19. Л. М. Волчкова, А. И. Красильщиков и Л. Г. Антонова, Труды ГИАП, 1, 222, 1953, Госхимиздат.
20. И. Г. Киселева, Диссертация. Ин-т физ. хим. АН СССР, Москва, 1955; Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева и Д. И. Лейкис, ДАН, 99, 805, 1954.
21. P. Jones, R. Lind a. W. F. Wynne-Jones, Trans. Farad. Soc., 50, 972, 1954.
22. А. И. Красильщиков, Л. М. Волчкова и Л. Г. Антонова, Журн. физ. химии, 27, 512, 1953.
23. G. D. Bengough, Chem. a. Ind., 52, 195, 228, 1933.
24. У. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, Москва, 1941.
25. А. И. Красильщиков, Журн. общ. химии, 16, 543, 1956.
26. А. И. Красильщиков и И. В. Дедова, Журн. общ. химии, 16, 537, 1946.
27. A. Einstein, Ann. Phys., 19, 373, 1906; 33, 1275, 1910.
28. В. Л. Грановский, Электрические флуктуации, ГТТИ, Москва, 1936.
29. А. И. Красильщиков и Л. Г. Антонова, ДАН, 91, 291, 1953; Л. Г. Антонова и А. И. Красильщиков, Труды ГИАП, 4, 212, 1954.
30. М. И. Темкин, Сборн. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, 1955, стр. 484.
31. Т. Н. Белина и А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 28, 1748, 1954; Труды ГИАП, 5, 356, 1956.
32. А. И. Красильщиков и Л. М. Волчкова, Труды ГИАП, 5, 343, 1956, Госхимиздат.

ON SOME CHARACTERISTICS OF OXYGEN DEPOLARIZATION PROCESSES

A. I. Krasil'schikov (Moscow)

Summary

It has been shown in this study that considerable momentary potential differences are always present at a metal-solution interface owing to the fluctuations caused by the thermal molecular motion. The mean values of such fluctuations have been calculated for the simple case of an equilibrium electrode.

The origination of sites of oxygen corrosion has been assumed to be connected with the fluctuations and with the existence of certain other conditions favorable for maintaining local potential differences in unequilibrated systems. Such conditions, for example, are a diffusional nature of the process, a highly diluted electrolyte or insufficient amounts of passivator etc. etc.

The subsequent autocatalytic development of the sites of pitting corrosion is connected with the local formation of insoluble corrosion products and with the presence of differential aeration currents.

It was suggested that the differential aeration currents are due to the polar character of the oxygen-metal adsorption bond.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В СИСТЕМЕ БЕНЗОЛ — МЕТАНОЛ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ*

И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и Л. Р. Линшиц

Сведений о равновесии жидкость — пар в системе бензол — метанол при высоких давлениях в литературе не имеется. Данные $P - v - t$ для смесей трех составов опубликованы [1] для температур от 150 до 300° С и давлений до 240 *атм*.

Мы исследовали пограничные кривые равновесия жидкость — пар и объемы системы бензол — метанол при различных составах и температурах, вплоть до критических, применив методику запаянных ампул.

В стеклянную ампулу, диаметром 3—4 *мм*, с толщиной стенок 2—2,5 *мм* и длиной 100—200 *мм*, запаивали навеску смеси (известного состава) бензола и метанола. Ампулу помещали в печь и при перемешивании содержимого определяли температуру исчезновения одной из фаз. После определения ампулу вынимали из печи, охлаждали и вскрывали, разрезав пополам. Измерив объем обеих половинок ампулы по весу ртути, определяли объем системы, который она занимала при равновесном переходе из двухфазного состояния в однофазное (расширением стекла при повышении температуры мы пренебрегали). Проведя такие измерения для различных заполнений ампулы смесью одного и того же состава, находили пограничную кривую для данного состава смеси в координатах объем — температура.

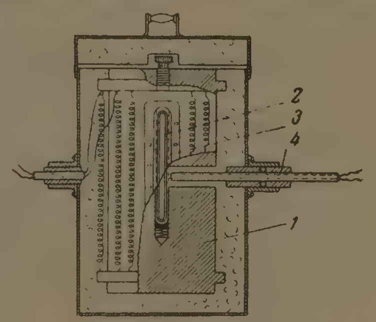


Рис. 1. Печь для ампул

Методика работы с запаянными ампулами при высоких давлениях была описана [2, 3]. В данной работе для раздувки спая, который должен был выдерживать высокое давление, приходилось подавать в ампулу, помимо исследуемой смеси, еще и некоторое количество инертного газа, так как упругость пара смеси при комнатных температурах меньше атмосферного давления. Мы вводили в ампулу небольшое количество гелия, мольная доля которого в смеси была порядка 0,004—0,006. Специальными опытами было установлено, что такое количество гелия не сказывается, при точности наших измерений, на критической температуре смеси.

Печь (рис. 1) была изготовлена из массивного алюминиевого блока *1* с отверстием для ампулы *2*. Для визуального наблюдения блок имел два продольных смотровых окна, закрытых слюдой *3*. По образующей блока были натянуты обогревательные спирали. Для теплоизоляции блок был помещен в жестяный кожух с асбеститом. Прорези для окон в кожухе были закрыты стеклом и с внешней стороны листом органического стекла.

Для перемешивания содержимого ампулы поворачивали печь на 150—160° вокруг горизонтальной оси. При этом жидкость переливалась из одного конца ампулы в другой.

Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой *4*, введенной в канал печи через радиальное отверстие и втулку, служившую осью вращения печи. Погрешность измерения температуры лежала в пределах ±0,6°С. Колебания температуры не превышали точности ее измерения.

Примененные в данном исследовании вещества имели следующие характеристики: Бензол — криоскопический, d^{4}_{25}=0,8724, n^{20}_{D}= 1,500; $t_{кр}$= 289±0,6° С. Метанол реактивный обезвоживался металлическим магнием и перегонялся. Он имел n^{25}_{D} = 1,326 и $t_{кр}$=240±0,6° С. Значения физических констант обоих компонентов смеси совпадают с литературными данными [4—6]

Абсолютированный метанол легко поглощает влагу. Поэтому все манипуляции с ним (составление растворов, наполнение ампул и др.) производили в специальной камере, непрерывно продуваемой сухим азотом.

---

* Полное изложение экспериментальных результатов и методики исследования печатается в «Трудах ГИАП».

Мы всегда измеряли коэффициент преломления раствора до загрузки его в ампулу и после опыта. Разница в значениях их не превышала $1 \cdot 10^{-3}$, что лежит в пределах погрешности измерений. Таким образом, состав исследуемой смеси оставался в течение опытов неизменным.

Описанным методом были исследованы пограничные кривые равновесия жидкость — пар для смесей бензол — метанол пяти составов: 16,7; 34,9; 50,6; 63,4 и 83,1 вес. % бензола (рис. 2). Для каждого из составов были найдены значения критических температуры и объема, по которым построены критические кривые $t - x$ и $v - t$ (рис. 3, 4), где v — мольный объем смеси данного состава, x — содержание бензола в вес. %. Критические параметры смесей бензол — метанол различных составов приведены в табл. 1.

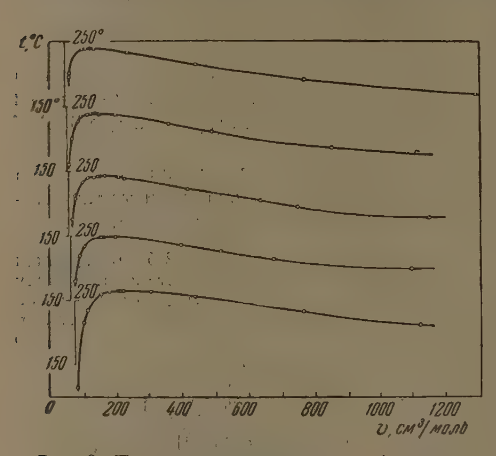


Рис. 2. Пограничные кривые $v - t$ в системе бензол — метанол

Критическая кривая $t - x$ имеет минимум (рис. 3). Это наблюдается у систем, имеющих постоянно кипящие смеси с максимальным давлением пара. На линии паровой фазы пограничных кривых $v - x$ такие системы обычно имеют минимум, что было найдено и для исследуемого раствора. Интерполировав экспериментальные данные (по кривым рис. 2) на целочисленные значения температуры, мы построили диаграммы $v - x$ для ряда температур. Так как линии конденсации на кривых $v - t$ очень пологие и провести непосредственно на них температурные сечения можно

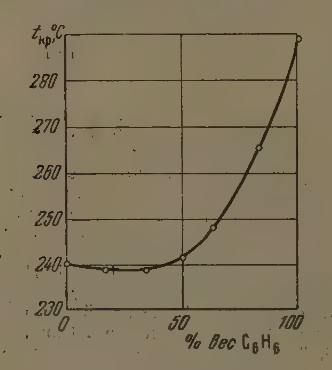


Рис. 3. $t - x$ критическая кривая системы бензол — метанол

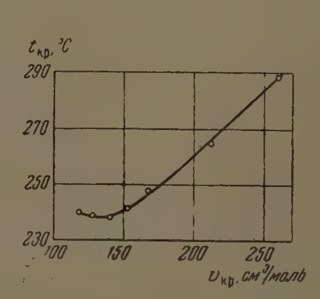


Рис. 4. $v - t$ критическая кривая системы бензол — метанол

только в ограниченном интервале температур, то для паровой фазы сначала были построены кривые $t - x$ (для постоянных объемов), с которых уже считаны данные, необходимые для построения $v - x$ диаграмм.

При температурах ниже температуры минимума на критической кривой (238,5° С) пограничные кривые занимают, естественно, весь интервал составов смеси и при всех температурах, для которых были построены такие графики, имеют на линии паровой фазы минимумы (рис. 5).

При температурах выше температурного минимума на критической кри-
ой пограничные кривые охватывают только часть составов, прилежащих,
ак и должно быть, к оси чистого бензола, и имеют критические точки. Меж-
у температурой минимума на критической кривой и критической темпера-
урой наиболее летучего компонента
а диаграмме v — x должны были бы
ыть две отдельные области гетероген-
ого равновесия. Эти области должны
повышением температуры умень-
аться, стягиваясь в точку при дости-
кении критической температуры то-
о компонента, к оси которого они
рилегают. На диаграмме v — x для
истемы бензол — метанол при 240° С
критическая температура метанола)
ы видим уже только одну область
етерогенного равновесия (рис. 5).
При дальнейшем повышении темпера-
уры эта область охватывает умень-
ающийся интервал составов.

Минимумы на линии паровой фа-
ы пограничных кривых v — x свиде-
ельствуют о наличии в системе азеот-
опов. Состав минимума совпадает
составом максимального давления пара (зависимости v—x должны быть
остроены для мольных объемов) только тогда, когда паровая фаза подчи-

Таблица 1

Критические параметры системы бензол — метанол

Состав, вес. % бензола	Критическая температура, °С	Критический объем, см³/моль	Критическое давление,* атм
0	240	118	78,8
10	239	123	77
25	238	233	76
50	241,5	153	73
70	252,5	180	73
90	272,5	226	70
100	290	260	48,6

* Критические давления вычислены по рис. 7.

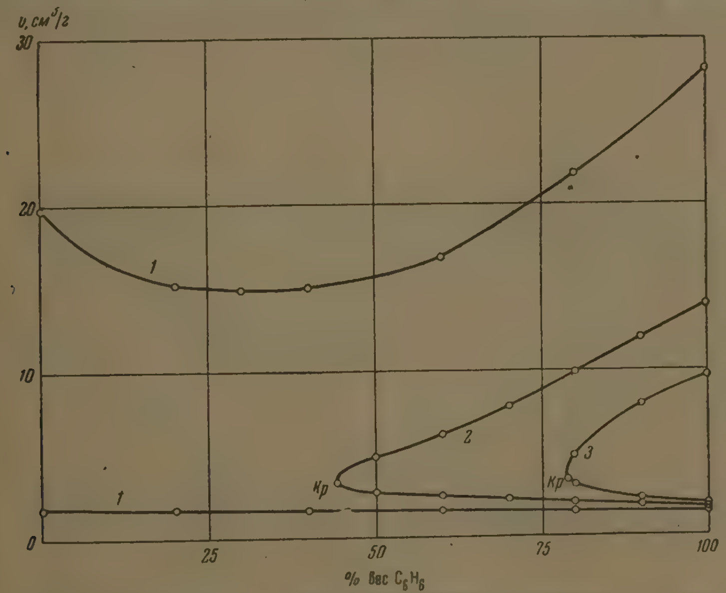


Рис. 5. Диаграмма v — x для системы бензол — метанол: *1* — при 200; *2* — при 240 и *3* — при 260°С

няется законам идеальных газов. Приняв приближенно, что исследуемая
нами смесь подчиняется этим законам, и воспользовавшись литератур-
ными данными о составах азеотропных смесей для этой системы при
температурах до 131° С [7], мы построили зависимость температуры кипе-

ния азеотропа от его состава (рис. 6). При содержании бензола в смеси 17 вес. % и температуре 238,5° С кривая $t - x$ азеотропа достигает критической кривой $t - x$ в непосредственной близости от точки минимума.

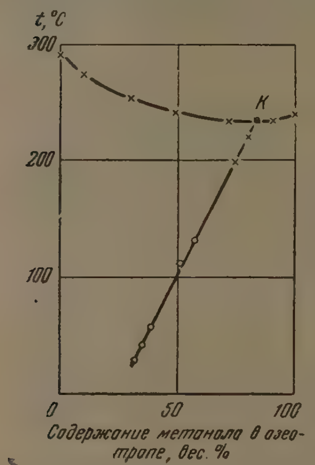


Рис. 6. Температуры кипения азеотропов в системе бензол — метанол

Использованный нами метод исследования системы бензол — метанол позволяет получить сведения только о параметрах $v - t - x$ и о пограничных кривых равновесия жидкость — пар. Воспользовавшись данными $P - v - t$ для системы бензол — метанол, приведенными в работе [1], и нашими данными, мы вычислили равновесные давления для трех составов смеси и построили критические кривые $P - x$ и $P - t$.

В работе [1] определены объемы и давления для смесей, содержавших 54,9; 70,9 83,0 вес. % бензола, при 150, 200, 250 и 300° С.

По полученным нами данным об объемах фаз исследуемой системы на пограничной кривой при различных температурах и составах и по данным работы [1] мы построили пограничные кривые $P - v$ для указанных трех составов. Значения критических давлений для этих смесей были найдены экстраполяцией кривых $P - t$ для критических объемов на критическую температуру (значения критических объемов и температур найдены по критическим кривым — рис. 3, 4). Точность вычисления давлений лежит в пределах

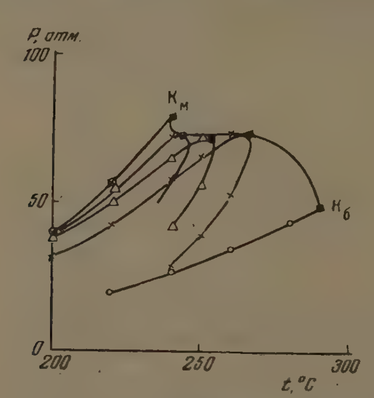


Рис. 7. $P - t$ критическая кривая системы бензол — метанол: + — 83%; Δ — 70,9%; × —55% бензола

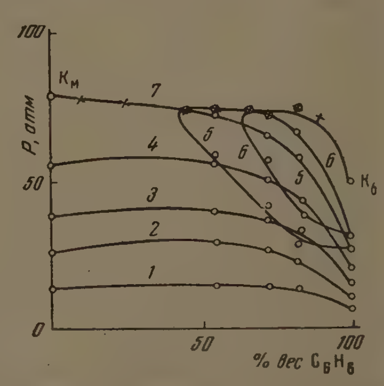


Рис. 8. Диаграммы $P - x$ для системы бензол — метанол: 1—при 150; 2 — при 180; 3 — 200; 4 — 220; 5— 240; 6 — 250° С и 7 — критическая кривая

нескольких атмосфер. Значения объемов и давлений на пограничных кривых приведены в табл. 2.

По значениям критических параметров чистых бензола, метанола и трех их смесей (табл. 2) и по данным о температурном минимуме на критической кривой для этой системы мы построили критическую кривую в координатах $P - t$ (рис. 7). На том же рис. 7 нанесены пограничные кривые для трех составов смеси.

Таблица 2

Равновесие жидкость — пар в системе бензол — метанол

t, °C	P, атм		Объем, см³/г	
	жидкость	пар	жидкость	пар
Содержание бензола 83 вес. %				
150	13,0	—	1,5	—
180	22,5	—	1,55	—
200	31	—	1,6	—
220	43	—	1,7	16
240	57,5	28,5	1,9	10,5
250	65,5	38	2,0	8,3
260	74	53	2,5	6,2
265,5 (критическая)	73,5		3,3	
Содержание бензола 70,9 вес. %				
150	14	—	1,52	—
180	26,5	—	1,55	—
200	37	—	1,62	—
220	50	20	1,75	13,4
240	65	42	2,2	8,2
250	72	56	2,5	6,1
253 (критическая)	71		3,4	
Содержание бензола 54,9 вес. %				
150	14	—	1,6	—
180	29,5	—	1,75	—
200	39	—	1,8	—
220	55	—	2,0	—
240	72	58	3,0	5,4
243,5 (критическая)	73		3,3	

Полученная критическая кривая $P - t$ с температурным минимумом по своей форме отличается от описанных в монографиях [8,9]. Более того, Куэнен [8] указывает, что критические кривые $P - t$ с температурным минимумом бывают обычно у таких двойных систем, у которых компонент с наибольшей критической температурой обладает и наибольшим критическим давлением. В системе же бензол — метанол это соотношение не выдерживается: компонент с наименьшей критической температурой (метанол) обладает наивысшим критическим давлением. Бензол же при более высокой критической температуре обладает наименьшим критическим давлением.

По приведенным в табл. 2 данным мы построили изотермы $P - x$ для жидкой фазы для температур 150—220° С и изотермы для жидкой и паровой фаз для температур 240 и 250° С (рис. 8).

Критическая кривая $P - x$ на этом рисунке построена по данным для чистых метанола и бензола и по критическим давлениям трех смесей. Несколько же точек, отмеченных крестом, найдены интерполяцией по критическим кривым $P - t$ и $t - x$.

ВЫВОДЫ

1. Методом запаянных ампул исследованы пограничные кривые равновесия жидкость — пар в системе бензол — метанол для всей области составов при температурах от 150° С до критических.

2. Измерены объемы системы на пограничных кривых равновесия жидкость — пар.

3. Получены критические кривые $t - x$, $v - x$, $v - t$ и $P - t$. Показано, что система бензол — метанол имеет температурный минимум на критической кривой, указывающий на существование в системе азеотропа с максимальным давлением пара.

4. Найдены составы азеотропов при различных температурах.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
17.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kinoshita a. Kiyoshi Shimizu, Rev. Phys. Chem., 23, 35, 1953.
2. И. Р. Кричевский, Н. А. Шурмовская и Р. С. Кальварская, Заводская лаб., № 1, 112, 1947.
3. Н. Е. Хазанова, Труды ГИАП, 4, 5, 1954.
4. G. C. Williams, S. Resenberg a. H. A. Rothenberg, Ind. Eng. Chem., 40, 1273, 1948.
5. J. D'Ans u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, 1943.
6. K. A. Kobe a. R. E. Lynn, Chem. Rev., 51, 117, 1952.
7. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, III C., 2545, 1936.
8. J. P. Kuenen, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, Leipzig, 1906.
9. R. Vogel, Die heterogenen Gleichgewichte, Leipzig, 1937.

LIQUID-VAPOR EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM BENZENE-METHANOL UNDER HIGH PRESSURES

I. P. Krichevskiĭ, N. E. Khazanova and L. R. Linshits (*Moscow*)

Summary

Boundary liquid-vapor equilibrium curves in the system benzene-methanol have been obtained for all regions of composition at temperatures from 150° up to the critical. The volumes of the system along the liquid-vapor equilibrium curves have been measured. The critical curves for *t-x*, *v-x*, *v-t* and *P-t* have been obtained. It has been shown that the system benzene-methanol has a temperature minimum on the critical curve indicating the existence in the system of an azeotrope with a vapor pressure maximum. The compositions of the azeotrope have been established for various temperatures.

It follows that provided there is no special requirement of equilibrium pressure data, extensive knowledge of the behavior of a two-component system, namely its boundary curves, volumes and critical curves, can be obtained by a very simple method, within the reach of a laboratory of even the most limited resources.

КИНЕТИКА НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ — ГАЗ

II. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ НА СКОРОСТЬ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ ВОДЫ

М. В. Товбин и Е. В. Савинова

Вопросу о влиянии адсорбционных слоев на кинетику испарения жидкостей и растворов летучих веществ посвящена обширная литература [1—12]. В ряде исследований было показано, что адсорбционные слои могут уменьшать скорость испарения компонентов летучих смесей. Особенно сильно адсорбционные слои влияют на кинетику испарения поверхностно-активных веществ из их растворов [3, 8, 9]. Значительно меньшее влияние они оказывают на скорость испарения чистых жидкостей или растворителя из растворов летучих веществ. В условиях, когда скорость испарения жидкости невелика (например, при испарении жидкости в медленно движущемся газе), адсорбционные пленки вообще практически не влияют на кинетику испарения. По мере увеличения скорости испарения влияние адсорбционных слоев на кинетику процесса возрастает. В связи с этим следовало ожидать, что адсорбционные слои должны оказывать особенно сильное влияние на скорость испарения при нестационарных условиях, когда роль диффузии в кинетике процесса сведена к минимуму

Для проверки этого предположения и была поставлена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучалась скорость испарения воды из растворов поверхностно-активных веществ при нестационарных условиях. Для этого, как и в предыдущей статье [13], определялась скорость испарения с поверхности струи, вытекающей из тонкой трубки. Изменяя скорость истечения раствора и длину струи, можно было варьировать продолжительность его контакта с воздухом в пределах от 0,001 до 0,02 сек. Опыты проводились при 25° С и при постоянной скорости движения воздуха $v = 200$ *мл/мин* в приборе, подробно описанном в [13].

В качестве поверхностно-активных веществ применялись *изо*-амиловый и октиловый спирты, а также масляная и *изо*-валериановая кислоты.

Результаты опытов по определению скорости испарения воды из насыщенного раствора октилового спирта приведены на рис. 1 (кривая *2*).

Для сравнения на рисунке приведена также кривая зависимости скорости испарения чистой воды от продолжительности ее контакта с воздухом (кривая *1*). Как видно из рисунка, в присутствии октилового спирта существенно изменяется характер зависимости скорости испарения от продолжительности контакта фаз. В случае чистой воды, как отмечалось в предыдущей статье [13], на кривой зависимости скорости испарения от продолжительности контакта фаз наблюдается максимум при $\tau \approx \approx 0{,}003$ сек. При наличии пленки октилового спирта скорость испарения воды монотонно уменьшается по мере возрастания продолжительности контакта фаз. В связи с этим, при нестационарных условиях адсорбционные слои по-разному влияют на скорость испарения воды в зависимости от величины продолжительности контакта фаз.

При очень малом времени контакта фаз (при $\tau < 0{,}002$ сек.) скорость испарения в присутствии адсорбционной пленки оказывается значительно выше скорости испарения чистой воды. При увеличении продолжительности контакта фаз пленка начинает тормозить испарение воды, причем вызываемое пленкой замедление процесса постепенно уменьшается по мере его приближения к стационарным условиям (т. е. по мере возрастания τ). Эти закономерности изображены на рис.2, на котором приведена зависимость относительного замедления процесса, вызываемого пленкой $\left(\frac{w_0 - w}{w_0} 100\right)$, от продолжительности контакта фаз.

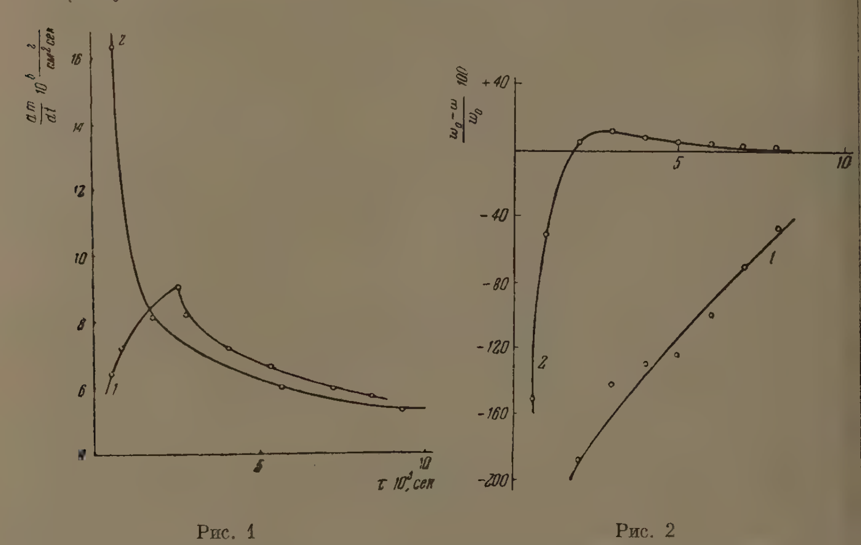


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости испарения воды от продолжительности контакта фаз: *1* — в отсутствие пленки; *2* — в присутствии пленки октилового спирта

Рис. 2. Зависимость тормозящего действия адсорбционных слоев на кинетику испарения воды от продолжительности контакта фаз: *1* — для 0,2 *N* *изо*-амилового спирта; *2* — для насыщенного раствора октилового спирта

Совершенно аналогичные результаты были получены нами для всех других исследованных поверхностно-активных веществ, и поэтому соответствующие данные мы здесь не приводим.

Характер влияния адсорбционных слоев на кинетику нестационарного процесса испарения воды кажется несколько неожиданным. Следовало предполагать, что по мере возрастания степени нестационарности процесса, т. е. по мере уменьшения времени контакта фаз, торможение испарения, вызываемое пленкой, будет возрастать, что, действительно, и имеет место до $\tau \approx 0{,}003$ сек. Однако при дальнейшем уменьшении времени контакта фаз наличие адсорбционной пленки, как мы указывали выше, приводит к резкому увеличению наблюдаемой скорости испарения воды. Этот неожиданный экспериментальный факт, как нам кажется, может быть объяснен следующим образом.

В предыдущей статье [13] мы высказали предположение что резкое уменьшение скорости испарения воды, наблюдаемое при $\tau < 0{,}003$ сек., связано с процессом образования межфазового самоадсорбционного слоя. При столь незначительных временах контакта фаз молекулы испаряющейся воды идут на заполнение межфазового слоя и практически не попадают в поток газа, омывающего жидкость.

В присутствии поверхностно-активных веществ количество воды, необходимое для заполнения межфазового слоя, естественно, резко уменьшается (за счет вытеснения ее поверхностно-активным веществом), и поэтому процесс образования межфазового слоя в данном случае почти не влияет на наблюдаемую скорость испарения воды. Это, по-видимому, и является причиной того, что при $\tau < 0{,}003$ сек. адсорбционные пленки вызывают резкое увеличение наблюдаемой скорости испарения.

Кроме того, для объяснения влияния адсорбционных слоев на кинетику различных стадий нестационарного процесса испарения воды следует учитывать еще ряд других моментов. Так, наличие поверхностно-активного вещества приводит к уменьшению поверхностного натяжения на границе раздела раствор — воздух, что, при нестациснарных условиях, само по себе может привести к увеличению скорости испарения воды. Далее необходимо иметь в виду, что процесс образования адсорбционного слоя требует затраты некоторого времени. В период формирования этого слоя его тормозящее действие может возрастать по мере увеличения продолжительности контакта фаз.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние адсорбционных слоев на кинетику нестационарного процесса испарения воды.

2. Показано, что характер влияния адсорбционных слоев на кинетику нестационарного процесса испарения воды изменяется в зависимости от времени контакта фаз τ. При $\tau < 0{,}002$ сек. наличие адсорбционного слоя приводит к резкому увеличению скорости испарения воды. При больших значениях τ эти слои, напротив, уменьшают скорость испарения, причем их тормозящее действие уменьшается по мере приближения процесса к стационарным условиям.

3. Дано объяснение характера влияния адсорбционных слоев на кинетику нестационарного процесса испарения воды.

Киевский государственный университет

Поступила 20.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Hedestrand, Journ. Phys. Chem., 28, 1245, 1924.
2. E. Riedel, Journ. Phys. Chem., 29, 1585, 1925.
3. I. Langmuir a. D Langmuir, Journ. Phys. Chem., 31, 1719, 1927.
4. R. Bell, Journ. Phys. Chem., 33, 99, 1929.
5. П. А. Ребиндер и Е. Векстрем, Koll. Ztschr., 53, 145, 1930.
6. С. Пупко и М. Проскурнин, Журн. физ. химии, 4, 523, 1933.
7. М. Баранаев, Журн. физ. химии, 9, 69, 1937.
8. С. Скляренко и М. Баранаев, Журн. физ. химии, 12, 271, 1938.
9. С. Скляренко, М. Баранаев и К. Межуева, Журн. физ. химии, 14, 839, 1940.
10. А. Хейнман, Журн. физ. химии, 11, 118, 1940.
11. Н Глазов, Журн. физ. химии, 11, 484, 1938; 13, 840, 1642, 1939.
12. М. В. Товбин и Е. М. Шлосберг, Журн. физ. химии, 22, 379, 1948.
13. М. В. Товбин и Е. В. Савинова, Журн. физ. химии 31, 00, 1957.

THE KINETICS OF NON-STEADY STATE PROCESSES AT THE LIQUID-GAS INTERFACE

II. THE EFFECT OF ADSORPTION LAYERS ON THE RATE OF THE NON-STEADY STATE EVAPORATION OF WATER

M. V. Tovbin **and** ***E. V. Savinova*** *(Kiev)*

Summary

A study has been made of the non-steady state process of water evaporation. The nature of the influence of the adsorption layers on the kinetics of the non-steady state water evaporation has been shown to change, depending upon the duration of the phase contact (τ). For $\tau < 0.002$ sec. the existence of an adsorption layer leads to a sharp increase in the evaporation rate of the water. For large values of τ these layers on the contrary retard the evaporation process, the retarding action decreasing as the system approaches steady-state conditions.

An explanation has been advanced of the nature of the adsorption layer effect on the non-steady state evaporation of water.

ВЛИЯНИЕ ЖЕЛАТИНЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ МЕДИ

Ю. В. Лызлов, Т. А. Мечковская и А. Г. Самарцев

Введение коллоидных веществ в электролитические ванны оказывает, как известно, глубокое влияние на процесс осаждения металла. Внешний вид осадков, их структура и свойства часто сильно отличаются от свойств осадков, получаемых из электролитов, не содержащих добавок. Примером может служить влияние желатины на осаждение меди из кислой ванны [1]. При надлежащем выборе условий электролиза, вместо осадков, имеющих шероховатую поверхность с хорошо различимыми в микроскоп гранями выступающих кристаллитов, образуются гладкие осадки, внешне не отличающиеся от полированного металла. Осадки эти всегда содержат некоторое количество неметаллических включений [2]. При травлении поперечных шлифов таких осадков не удается обнаружить кристаллической структуры металла, она может быть установлена только рентгенографически. Зато на шлифах часто видна система темных линий, приблизительно параллельных поверхности катода. Наличие их служит признаком слоистого строения осадков. Эта особенность осадков меди, полученных в присутствии желатины и других коллоидов, неоднократно обсуждалась в литературе [3]. Имеются указания на то, что подобная структура присуща многим так называемым блестящим гальваническим осадкам [4].

На основании некоторых предварительных опытов нами предполагалось, что наблюдение за поверхностью катода во время осаждения меди из сернокислого электролита, содержащего добавку желатины, позволит получить новые сведения об особенностях образования блестящих осадков. Ниже приводятся результаты таких наблюдений, дополненных записями изменения катодного потенциала во времени. Полученные результаты могут представлять интерес для раскрытия пока еще неясного механизма образования блестящих гальванических осадков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ячейка, в которой проводился электролиз, в виде цилиндрического стеклянного сосудика диаметром 18 *мм* и высотой 50 *мм*, помещалась на предметный столик горизонтального металлографического микроскопа. Дном ячейки служила плоскопараллельная стеклянная пластинка, сквозь которую велось наблюдение за поверхностью катода. В качестве катода использовалась торцевая поверхность платиновой проволоки, впаянной в толстостенный стеклянный капилляр и сошлифованной вровень с поверхностью стекла. Катод располагался горизонтально, на расстоянии нескольких миллиметров от дна ячейки. Площадь его составляла $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ *см*^{2}. Наблюдения за ростом осадка проводились при помощи 15-кратного объектива, снабженного эпиконденсором. Смонтированная на оптической скамье микроскопа фотокамера позволяла фотографировать отдельные стадии процесса. Все опыты проводились при стабилизированном токе, для чего в цепь ячейки включалось сопротивление порядка 0,5—1 MΩ. Потенциал микрокатода измерялся против насыщенного каломельного полуэлемента. Потенциометрическая схема включала чувствительный зеркальный гальванометр и позволяла производить запись изменений потенциала во времени на вращающийся барабан с фотобумагой.

Для исследования использовался электролит состава: 0,5 *моль/л* $CuSO_4$, 0,01 *моль/л* H_2SO_4, 0,5—1,0 *г/л* желатины, выбранный на основании предварительных опытов.

Последовательные стадии образования осадка при силе тока в цепи ячейки 3,6 μA изображены серией снимков на рис. 1. На снимках отчетли-

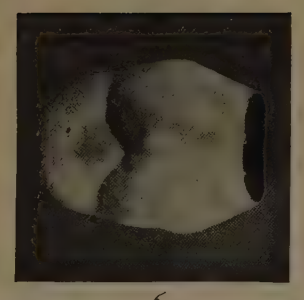
а б в г д

Рис. 1. Рост осадка на микрокатоде. Сила тока 3, 6 μA. *а* — поверхность катода до начала осаждения; вид осадка через: *б* — 2 мин.; *в* — 10 мин. *г* — 30 мин. и *д* — 90 мин. после включения тока. Увеличение 150 раз



Рис. 2. Рост осадка на микрокатоде. Сила тока 6,3 μA. *а*—поверхность катода до начала осаждения; *б* — вид осадка через 10 мин.; *в* — 30 мин.; *г*—90 мин.; *д* — 110 мин. после начала осаждения. Увеличение 75 раз


а


б

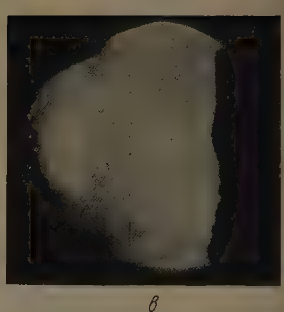

в

Рис. 3. Вид осадков после 15-часового электролиза при силе тока: *а* — 5 μA; *б* — 10 μA, *в* — 20 μ
Увеличение в 54 раза



Рис. 5. «Полосатый» осадок меди. Площадь катода 5 *см*²



Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок пассивной поверхности
Увеличение 6000 раз



Рис. 7. Поперечный шлиф толстого осадка меди.
Увеличение 1500 раз

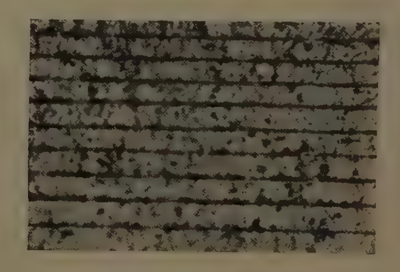


Рис. 8. Поперечный шлиф осадка, полученного с перерывами тока.
Увеличение 200 раз

видно, что распределение тока по поверхности катода происходит равномерно: отложение металла сосредоточивается в центре, где образуется возвышенная площадка, ограниченная четкой ступенькой. Часть поверхности катода, на которой идет интенсивное выделение металла, мы будем называть в дальнейшем активным участком. Рост осадка идет некоторое время в направлении, нормальном к плоскости катода, а поверхность его выравнивается и постепенно приобретает зеркальный блеск. Достигнув некоторой высоты, активный участок меняет свои очертания и начинает развиваться в боковом направлении. Существенно отметить, что площадь его остается практически постоянной, поскольку, развиваясь в одну сторону, он инактивируется с другой. Пассивирование поверхности заключается в том, что на ней почти полностью прекращается отложение металла. Все же некоторую долю участия в электролизе пассивная поверхность, видимо, сохраняет, так как постепенно она покрывается тонким слоем матового осадка. Интересно наблюдать за процессом пассивирования. Обычно он захватывает сразу более или менее значительную часть до этого активной поверхности. Этот момент кладет начало появлению новой ступеньки. Образование ступенек идет иногда с поразительной регулярностью через равные промежутки времени.

В других случаях перемещение границы между активным и пассивным участками происходит как будто непрерывно. Возможно, однако, что здесь мы имеем дело с возникновением очень мелких ступенек, не разрешимых микроскопом. При прочих равных условиях величина активной поверхности определяется силой тока, идущего через ячейку. Увеличивая или уменьшая ток в цепи, мы вызываем расширение или сокращение активного участка. Это хорошо видно в микроскоп, так как активирование дополнительной части поверхности сопровождается быстрым ее выравниванием и появлением блеска.

Силу тока можно выбрать такой, чтобы вся поверхность катода оказалась активной (рис. 2). Тогда весь катод очень быстро покрывается блестящим осадком. Равномерно разрастаясь во все стороны, осадок увеличивает свою поверхность, плотность тока при этом уменьшается. Спустя некоторое время появляется узкая полоска пассивной поверхности, которая расширяется по мере того, как активный участок перемещается в боковом направлении. С момента появления пассивной поверхности площадь активного участка более не увеличивается.

Если вести электролиз в течение нескольких часов, то осадок приобретает характерную вытянутую форму с активным участком на торцевой части. Три таких осадка изображены на рис. 3. Они получены в одинаковых условиях, но при разных силах тока. Продолжительность электролиза во всех трех случаях была около 15 час. Осадки различаются размерами активных участков, занимающих по мере увеличения тока все бо́льшую площадь. Форма осадков наглядно свидетельствует о различии скоростей осаждения на активной и пассивной поверхностях. Продолговатая часть осадков образовалась за счет перемещения активного участка параллельно самому себе. Постепенное уменьшение размеров активного участка объясняется тем, что по мере увеличения боковой пассивной поверхности доля тока, ответвляющегося на нее, увеличивается.

Наблюдаемые явления во многом напоминают картину роста монокристаллов серебра, кадмия и других металлов, описанную в литературе [5], хотя в данном случае мы бесспорно имеем дело с поликристаллическими образованиями. Присутствие в электролите коллоидного вещества приводит к тому, что поддержание поверхности катода в активном состоянии возможно лишь при достаточно большой скорости ее обновления (плотность тока не ниже некоторого критического значения). Если это условие не соблюдено, то процесс осаждения охватывает не всю поверхность катода, а только ту часть ее, на которой самоустанавливается критическая плотность тока.

Результаты поляризационных измерений согласуются с данными визуальных наблюдений. Катодная поляризация либо увеличивается, либо уменьшается во времени — в зависимости от выбранной силы тока, но в обоих случаях спустя некоторое время принимает значение, не зависящее от величины тока в цепи. В дальнейшем потенциал катода сохраняется постоянным в течение многих часов, хотя общая величина поверхности осадка все время увеличивается. Достижение стационарного значения потенциала соответствует установлению критической плотности тока на активном участке. Если, не прерывая электролиза, изменить силу тока, то потенциал сдвигается в направлении, соответствующем этому изменению, но спустя короткое время возвращается к исходному значению. На рис. 4 приведен участок кривой изменения потенциала во времени. За время записи сила тока в цепи трижды снижалась (6,0—4,5 — 3,6 — 3,3 μA).

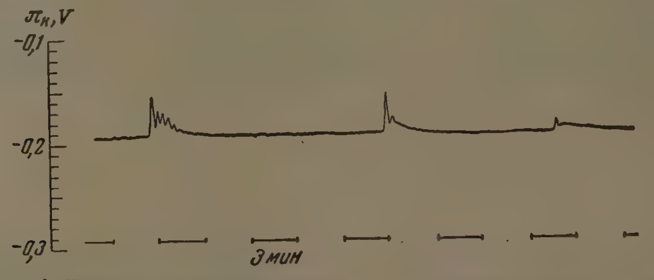


Рис. 4. Изменение потенциала катода при изменении силы тока в цепи

Разделение катодной поверхности на активный и пассивный участки при соблюдении определенных условий электролиза имеет место не только на микрокатодах, но и на катодах с большой поверхностью. На рис. 5 показан образец осадка площадью 5 $см^2$, на котором активный участок имеет вид блестящих выпуклых полос. Под микроскопом хорошо различимы ступеньки, ограничивающие каждую такую полосу. Образование подобного рода «полосатых» осадков меди и других металлов при резко выраженной неравномерности распределения плотности тока на катоде отмечалось в ряде работ [6], но причины их появления оставались неясными. Совершенно очевидно, однако, что мы имеем здесь дело с кругом явлений, описанных выше.

При увеличении силы тока площадь, занимаемая блестящими полосами, увеличивается. Промежутки между выпуклыми полосами представляют собою пассивную поверхность. Характерная форма активного и пассивного участков указывает на роль конвекционных потоков в их образовании: при общей силе тока, недостаточной для поддержания в активном состоянии всей поверхности, пассивируются в первую очередь участки, омываемые потоками свежего электролита. Что это так, нетрудно убедиться на простом опыте. Если к поверхности катода подводится узкий капилляр, из которого вытекает струйка электролита, то в том месте, на которое попадает струйка, осадок отстает в росте и постепенно образуется впадина.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдения за ростом осадков меди в присутствии желатины указывают на возможность существования двух разных состояний поверхности катода. В известных условиях оба эти состояния могут быть реализованы одновременно, и тогда поверхность катода разделяется на две части, обозначенные нами как активный и пассивный участки.

Различие между ними заключается, по-видимому, в свойствах закрывающих их адсорбционных слоев коллоида. Известно, что желатина прочно

дсорбируется поверхностью меди и других металлов. Однако образование плотного, не проницаемого для разряжающихся ионов, адсорбционного слоя требует некоторого времени вследствие малой скорости диффузии и невысокой концентрации коллоидного вещества в растворе. При плотности тока выше критической быстрое обновление поверхности осадка препятствует образованию такого слоя. Величина критической плотности тока, необходимой для поддержания катода в активном состоянии, определяется природой коллоидного вещества, его концентрацией и условиями проведения электролиза. Образование активной поверхности возможно, естественно, только в том случае, если величина критической плотности тока не превышает значения предельного тока для данного электролита.

При общей силе тока, не достаточной для поддержания критической плотности тока по всей поверхности катода, участки, к которым облегчен доступ коллоида (например, вследствие конвекционных потоков), пассивируются. Пассивирование продолжается до тех пор, пока плотность тока на участках, сохранивших активность, не поднимется до критического значения. Дальнейшему пассивированию препятствует возрастающая концентрационная поляризация.

Пассивная поверхность сохраняет некоторую долю участия в электролизе. Отложение металла на пассивной поверхности является, по-видимому, совокупностью большого числа не зависимых друг от друга процессов, идущих в каждый данный момент в отдельных точках. Спустя короткое время происходит перераспределение тока. В результате поверхность осадка оказывается составленной из мелких выступов и производит впечатление матовой. На рис. 6 приведен электронно-микроскопический снимок, на котором отчетливо видно зернистое строение пассивной поверхности*. Округленные выступы, по-видимому, представляют собою поликристаллические образования.

Совершенно иным образом происходит рост осадка на активной поверхности. На ней нет точек преимущественного отложения металла, вся поверхность в равной мере принимает участие в электролизе. Активная поверхность остается гладкой и блестящей независимо от толщины осажденного слоя металла. При микроскопическом изучении поперечных шлифов блестящих осадков видно, что они имеют слоистую структуру. Слои располагаются приблизительно параллельно плоскости катода (или, точнее, перпендикулярно направлению роста осадка). На рис. 7 показан снимок участка поперечного шлифа толстого осадка меди, полученного из ванны, содержащей 1 *г/л* желатины. Структура металла проявляется в виде системы темных линий, вероятно, представляющих собой слои с повышенным содержанием неметаллических включений.

Образование их естественно было бы связать с периодическим изменением концентрации желатины в прикатодном слое. Косвенным образом это подтверждается при осаждении меди из раствора, содержащего 0,1—0,2 *г/л* желатины. Обычные осадки из такой ванны не обнаруживают слоистости, однако если вести электролиз, периодически прерывая ток (например на 10 сек. каждые 15 мин.), то на поперечном шлифе полученного осадка совершенно отчетливо видны темные полосы (рис. 8): за время перерывов тока желатина адсорбируется на поверхности катода, и отлагающийся вслед за тем металл содержит повышенное количество включений.

Есть все основания предполагать, что образование блестящих осадков меди находится в непосредственной связи с ритмическим характером катодного процесса, обусловливающим слоистую структуру металла. Детальная картина этого явления еще ждет своего объяснения.

---

* Пользуемся случаем выразить признательность В. Н. Верцнеру, любезно взявшему на себя труд изготовить эти фотографии.

ВЫВОДЫ

1. При помощи микроскопа велось наблюдение за поверхностью микрокатода во время осаждения меди из кислой медной ванны, содержащей желатину в качестве блескообразующей добавки.

2. Установлено существование критической плотности тока, необходимой для поддержания поверхности катода в активном состоянии.

3. При общей силе тока в цепи, не достаточной для поддержания критической плотности тока на всей поверхности катода, последняя разделяется на активный и пассивный участки. На активном участке имеет место самоустановление критической плотности тока, на пассивном участке осаждение металла почти полностью прекращается.

4. Процесс отложения металла на активной поверхности носит ритмический характер. Осадки имеют слоистое строение и отличаются зеркальным блеском. Осаждение металла на пассивной поверхности идет в отдельных точках. Образующиеся микроскопические выступы придают ей шероховатую фактуру.

Поступила
4.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Bennett, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 23, 233, 1913; R. Taft, H. Messmore, Journ. Phys. Chem., 35, 2585, 1931; G. Schore, Proc. Amer. Elektroplaters Soc., 237, 1946; M. Kikuchi, H. Toyoda, Journ. Electr chem. Soc. Japan, 52, 33, 1949; R. Turner, C. Winkler, Canad. Journ. Chem., 30, 507, 1952.
2. E. Müller, P. Bahntie, Zs. Elektrochem., 12, 317, 1906; C. Marie, A. Büffat, Journ. chim. phys., 24, 470, 1927; C. Marie, P. Jacquet, C. R., 187, 41, 1928.
3. A. Sieverts, W. Wippelmann, Zs. anorg. Chem., 91, 1, 1915; G. Grube, V. Reuß, Zs. Elektrochem., 27, 45, 1921; P. Jacquet, C. R., 198, 74, 1934.
4. J. Elze, Metall, 9, 104, 1955; W. Meyer, A. Phillips, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 73, 377, 1938; A. Hothersall, G. Gardam, Metal Ind., 55, 455, 493, 1939; H. Fischer, Elektrolytische Abscheidung u. Elektrokristallisation von Metallen, Berlin, 1954.
5. А. Г. Самарцев, Тр. Второй конф. по коррозии, 1, 132, 1943; К. А. Горбунова, П. Д. Данков, Журн. физ. химии, 23, 516, 1949; Н. Т. Варрамян, Журн. физ. химии, 23, 78, 1949.
6. L. Mandelcorn, W. McConnel, W. Gaudvin, C. Winkler, Journ. Electrochem. Soc., 99, 84, 1952; В. Иоффе, Диссертация, ГИПХ, 1941.

THE EFFECT OF GELATIN ON THE FORMATION OF ELECTROLYTIC COPPER DEPOSITS

Yu. V. Lyzlov, A. G. Samartsev and *T. A. Mechkovskaya (Leningrad)*

Summary

In the electrodeposition of copper from a sulfate bath in the presence of gelatin or other colloids on the cathode surface an uneven deposit frequently occurs, accumulating on isolated (active) sites projecting out of the electrode surface. An investigation of this phenomenon showed that all the cathode surface becomes active when the current density exceeds a certain critical value. When the over-all current strength of the circuit is insufficient to maintain the critical current density over the entire cathode surface there takes place a spontaneous division of the latter into active and inactive sites, the critical current density establishing itself at the active section. That part of the electrode surface is passivated, that is readily accessible to colloids from the bulk of the electrolyte.

The metal deposition process on an active site is of a rythmic nature. The deposits have a laminated structure and are distinguished by a specular brilliance. The slight deposition on the passive site is confined to individual points. During the electrolysis a rough surface is formed owing to current redistribution, which leads to the formation of minute elevations.

МАГНЕТОХИМИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

V. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ И ФОТОМАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТЫ У АДСОРБЦИОННЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

И. В. Крылова и Н. И. Кобозев

Настоящая работа возникла из одного наблюдения, сделанного нами при исследовании магнетохимии фотографического процесса, изложенного в нашей предыдущей статье [1]. Оказалось, что при длительном освещении ртутно-кварцевой лампой серебра, выделенного фотолизом AgCl, его магнитная восприимчивость начинает сильно расти, переходя из области диамагнетизма, свойственного кристаллам металлического серебра, в область значительного парамагнетизма (рис. 1).

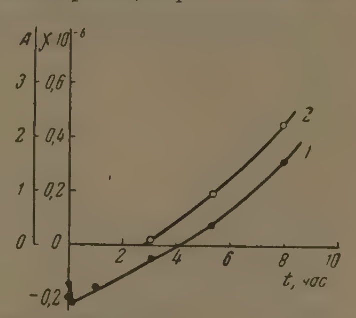


Рис. 1. Изменение *1* — магнитной восприимчивости и *2* — каталитической активности хлорида серебра при интенсивном облучении нефильтрованным светом ртутно-кварцевой лампы

Параллельное исследование каталитической активности сильно засвеченных образцов хлорида серебра обнаружило, что вместе с ростом парамагнетизма происходит значительный рост каталитической активности серебра (рис. 1). Изучение магнитной восприимчивости засвеченных образцов серебряного порошка, полученного термическим разложением оксалата серебра, также показало сильный рост парамагнетизма в результате предварительного освещения ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 без фильтра в течение четырех часов (от $\chi = 0$ до $\chi = +4\cdot10^{-6}$

Таким образом наряду с фотомагнитным эффектом имеет место и эффект фотокаталитический. Однако ставить вопрос об этих эффектах как об общем явлении можно не раньше, чем они будут обнаружены на ряде объектов.

В связи с этим было предпринято изучение действия излучения на магнитные и каталитические свойства других металлов (Pt, Pd) в разных физических состояниях (адсорбционные слои, черни).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были изучены следующие системы:

1. Адсорбционные катализаторы: Pt/SiO_2 со степенью заполнения $\alpha = 0{,}0178$; Pt/Al_2O_3; $\alpha = 0{,}001$; Pd/SiO_2; $\alpha = 0{,}01$.
2. Металлические черни: платиновая и палладиевая.

Адсорбционные катализаторы Pt/SiO_2, Pt/Al_2O_3, и Pd/SiO_2 готовились, как описано [2], адсорбцией аммиаката платины или палладия или хлорной платины (в случае алюмогеля) силикагелем и алюмогелем с последующим восстановлением водородом при 300° С. Они были любезно предоставлены нам В. П. Лебедевым, А. Н. Мальцевым и Т. А. Поспеловой.

Для приготовления платиновой и палладиевой черней к небольшому количеству хлороплатината или хлористого палладия добавлялся 30%-ный раствор формальдегида.

К полученному раствору при охлаждении приливалась концентрированная щелочь. После отстаивания раствора осадок платины или палладия отфильтровывался, многократно промывался бидестиллированной водой и сушился при 45—50° С.

Облучение производилось ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 в атмосфере воздуха при двух давлениях: 760 и 0,5 *мм* рт. ст. Расстояние от лампы до образца катализатора было во всех опытах постоянно и составляло 20 *см*. В процессе облучения порошок катализатора периодически перемешивался.

Контрольным процессом при определении каталитической активности служило разложение перекиси водорода, температура опытов составляла всегда 20° С. Активность образцов определялась константой скорости реакции 1-го порядка* графически из тангенса угла наклона кривой $\lg(a-x) = f(t)$. Более подробно методика определения активности описана в предыдущих работах (см., например, [4]).

Магнитная восприимчивость изучалась на весах системы И. Н. Озерецковского по методу Фарадея [5]. Методика работы описана в [6].

При исследовании влияния длительности предварительного освещения катализаторы облучались с интервалами: после определенного времени облучения, отмеченного на оси абсцисс, лампа отключалась, и отбиралась проба для определения каталитической активности или магнитной восприимчивости, затем производилось дополнительное облучение и т. д. Оказалось, что при хранении катализатора после облучения в течение месяца его активность и магнитная восприимчивость не изменяются.

На рис. 2 приведены результаты измерения каталитической активности и магнитной восприимчивости катализатора Pt/SiO_2 ($\alpha = 0{,}0178$) в зависимости от времени предварительного облучения нефильтрованным светом ртутно-кварцевой лампы на воздухе при $P = 760$ *мм* рт. ст.

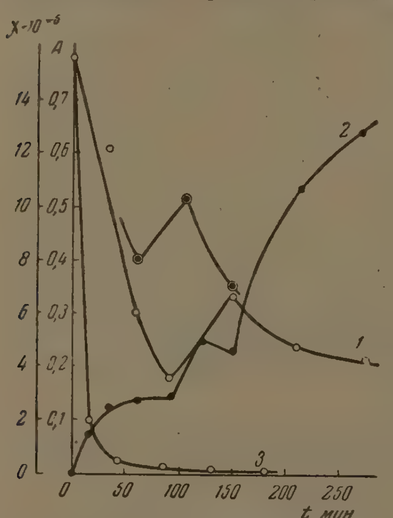


Рис. 2. *1, 3*—каталитическая активность и *2* — магнитная восприимчивость адсорбционного катализатора $Pt/SiO_2(\alpha = 0{,}0178)$ в зависимости от времени облучения ртутно-кварцевой лампой. Кружки с черной точкой относятся к повторным опытам и характеризуют воспроизводимость

Из рисунка ясно видно падение каталитической активности катализатора в результате освещения (при облучении в течение 270 мин. ~на 70%) и вместе с тем сильный рост парамагнетизма (от $\chi \approx 0$ для необлученного образца до $\chi = +13 \cdot 10^{-6}$) для образца, облученного в течение тех же 270 мин. При времени облучения ~100 мин. на обеих кривых наблюдается излом. Существенно отметить, что длительное облучение самих носителей (SiO_2, Al_2O_3) ртутной лампой совершенно не меняло их магнитные свойства, которые и до и после освещения отвечали слабому диамагнетизму.

Чтобы выяснить влияние давления воздуха на наблюдаемый эффект, та же серия опытов была проведена в кварцевой кювете с постоянным отсосом воздуха форвакуумным насосом до давления 0,5 *мм* рт. ст

На рис. 2 для сравнения дана кривая *3*, характеризующая падение каталитической активности под действием облучения при давлении 0,5 *мм* рт. ст. Отсюда видно, что при понижении давления общий ход падения каталитической активности после облучения сохраняется, но выражен более резко.

* Как показали В. П. Лебедев с сотр. [3], разложение перекиси водорода на платиновых катализаторах не подчиняется строго уравнению 1-го порядка (порядок реакции равен ≈ 0,8—0,9), особенно сильное искажение порядка в ходе реакции авторы наблюдали для прокаленных образцов. В нашем случае на прямых $\lg(a-x)=f(t)$ также наблюдался загиб в конечной стадии реакции, поэтому величина k определялась из начального участка прямых.

Весьма существенно, что нагревание в вакууме облученного катали-[и]тора в течение 2 час. при 180° С восстанавливает его активность до пер-[в]оначального значения.

Явления, аналогичные описанным, наблюдаются и при облучении более [р]азбавленного адсорбционного катализатора Pt/Al_2O_3 ($\alpha = 0{,}001$). Более [п]одробно эти данные приводятся в следующей статье. В этом случае пред-[в]арительное облучение катализатора приводит к максимальному падению [к]аталитической активности на 80% и к соответственному подъему пара-[м]агнетизма с $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-6}$.

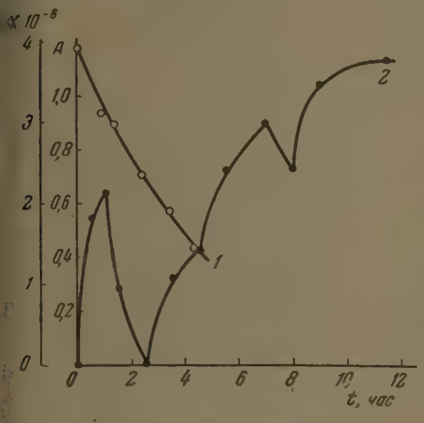


Рис. 3. *1* — каталитическая активность и *2* — магнитная восприимчивость адсорбционного катализатора Pd/SiO_2 ($\alpha = 0{,}01$) в зависимости от времени облучения ртутно-кварцевой лампой

Рис. 4. *1*, *2* — каталитическая активность и *3* — магнитная восприимчивость платиновой черни в зависимости от времени облучения ртутно-кварцевой лампой

Для адсорбционного палладиевого катализатора* Pd/SiO_2 ($\alpha = 0{,}01$) [о]бщая картина остается той же, но только с некоторыми осложнениями [в] виде острого максимума магнитной восприимчивости** при коротком [в]ремени облучения (рис. 3).

Кривые активности и магнетизма получались при прерывистом облу-[ч]ении, т. е. катализатор облучался 20 мин., затем лампа отключалась, [о]бралась проба для определения активности и магнитной восприимчивости, [з]атем та же порция катализатора облучалась дополнительно еще 20 ми-[н]ут и т. д.

В результате такого прерывистого облучения в течение 4 час., с шестью [и]нтервалами, активность катализатора упала на 70%, а его восприимчи-[в]ость возросла с $\chi \approx 0$ до $+\ 3{,}8 \cdot 10^{-6}$. Как показывает рисунок, активность [л]инейно падает с длительностью облучения, парамагнетизм же катализато-[р]ов растет за исключением области минимума χ, лежащего между 1 и 2,5 час.

На рис. 4 изображено влияние длительности облучения нефильтро-[в]анным светом на каталитическую активность (кривые *1* и *2*) и магнитную [в]осприимчивость (кривая *3*) платиновой черни. Кривые *1* и *2* относятся [к] двум различным сериям измерений активности и характеризуют вос-[п]роизводимость опытов. При рассмотрении кривых видно, что в случае [п]латиновой черни, как и в случае платины на силикагеле, облучение [п]риводит к значительному падению каталитической активности и к росту

* Для удаления водорода, абсорбированного палладием в процессе восстановле-[н]ия, катализатор прогревался в вакууме при 200° С в течение 3 час.

** При определении магнитной восприимчивости и каталитической активности [п]алладиевых катализаторов в работе принимал участие студент А. Шашков.

магнитной восприимчивости. Однако здесь имеется и весьма существенно отличие: в то время как у адсорбционного платинового катализатор падение активности на 50% по отношению к необлученному образцу про исходит уже при 10—15-минутном облучении, аналогичное снижени активности платиновой черни требует облучения примерно в течени 25 час.

Магнитная восприимчивость χ (кривая 3) в случае платиновой черн обнаруживает более сложный ход. При облучении до 4 час. здесь, как в случае платины на силикагеле, парамагнетизм растет. Более длитель ное облучение вызывае падение величины χ д начального значени $+0{,}76 \cdot 10^{-6}$ и затем дае новый рост парамагнетиз ма до $+1{,}3 \cdot 10^{-6}$.

На рис. 5 изображен изменение магнитной вос приимчивости палладиево черни в зависимости о длительности облучени нефильтрованным свето ртутно-кварцевой лампы атмосфере воздуха, пр давлении 760 *мм* рт. ст.

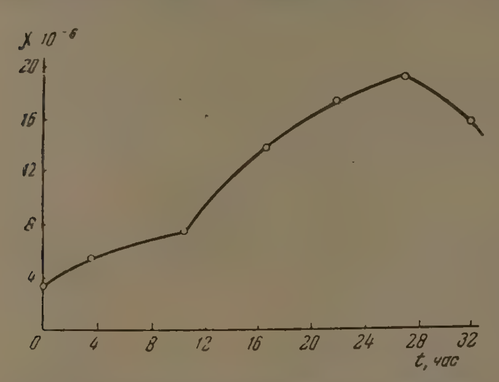


Рис. 5. Магнитная восприимчивость палладиевой черни в зависимости от времени облучения ртутно-кварцевой лампой

Как и в других случая (серебро, Pt/SiO_2, Pd/SiO Pt—чернь), облучение при водит к очень сильном росту парамагнетизма о $\chi = +3{,}5 \cdot 10^{-6}$ для необлученного образца до $\chi = +20 \cdot 10^{-6}$ для пал ладиевой черни, облученной в течение ~27 час., после чего, видимо, нас тупает насыщение.

Нужно указать, что приведенные данные, по крайней мере в части фотокаталит ческого эффекта, не совпадают с результатами имеющихся в литературе немногочисле ных работ, посвященных действию света на катализ, которые привели к отрицательны результатам.

Так, А. А. Баландин [7], изучая влияние освещения палладиевого катализатор ультрафиолетовым светом при реакции дегидрирования циклогексана и этанола, обнаружил какого-либо действия света на каталитическую реакцию. Хедвалл с сотру никами [8] исследовали каталитический распад паров метанола и этанола на люмин форах AgZnS(CdS), $Mn^{*}Zn_2SiO_4$, $Cu^{*}ZnS$, ZnO, UO_3, причем ни в одном случае освещен ультрафиолетовым светом ртутно-кварцевой лампы не привело к изменению выхо реакции по сравнению с темновым процессом.

Л. В. Писаржевскому с сотрудниками [9] удалось обнаружить ускоряющее де ствие ультрафиолетового излучения на распад перекиси водорода, катализируем платиной, двуокисью свинца и графитом. Однако Я. К. Сыркин и И. Н. Годнев [1 исследовавшие ту же систему, нашли, что константа скорости распада перекиси вод рода при совместном действии освещения и катализатора равна сумме констант эт отдельных реакций, и предварительное освещение не влияет на последующее дейс вие катализатора.

Резкое отличие наших данных можно объяснить главным образом тем, что знач тельный и быстрый фотокаталитический эффект наблюдается на разведенных адсор ционных катализаторах, в случае же металлических порошков для этого требует очень длительная экспозиция (десятки часов); кроме того, повышенная температур применявшаяся в ряде работ, также должна была способствовать исчезновению это эффекта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной результат нашей работы заключается в установлении фак фоточувствительности металлов в отношении их магнитных и каталит ческих свойств и значительного усиления этих обоих эффектов при пер ходе от порошков к адсорбционным слоям (к металлам на носителях). Э

азличие заключается в уменьшении приблизительно в 100 раз длительности экспозиции в случае адсорбционных слоев сравнительно с порошками для получения одинакового фотомагнитного и фотокаталитического эффекта.

У платины и палладия облучение нефильтрованным светом ртутной лампы вызывает падение каталитической активности вместе с сильным ростом парамагнетизма. Но насколько такая антибатность представляет общее явление, пока сказать нельзя.

Можно лишь утверждать, что ни один из испытанных образцов металлов не показал отсутствия фоточувствительности в отношении каталитических и магнитных свойств. В следующей работе показывается, что эта фоточувствительность имеет определенное распределение по спектру.

Поскольку магнитные свойства металлов тесно связаны с их электронной структурой, то изменение их магнитной восприимчивости под действием предварительного освещения свидетельствует о протекании при этом определенных электронных процессов в катализаторе.

Какие же изменения в металле могут произойти под влиянием мягкого электромагнитного излучения?

В последнее время действие ультрафиолетового и видимого света на металлы и неметаллы стало предметом многочисленных исследований в связи с изучением так называемой «экзоэлектронной» эмиссии, особенно подробно изученной в работах Крамера [11, 12].

Явление экзоэлектронной эмиссии состоит в спонтанном испускании электронов металлическими и неметаллическими поверхностями после механической обработки и облучения рентгеновскими лучами, ультрафиолетовым и видимым светом, под влиянием корпускулярных лучей и тлеющего разряда. Результатом этих предварительных воздействий является наведенный фотоэффект, усиленная эмиссия при умеренно повышенных, и даже комнатной,температурах и т. д. Природа этого явления в настоящее время не ясна, хотя высказано несколько предположений о происхождении энергии, необходимой для выхода электронов.

Согласно [13, 14] энергия для выхода электронов поставляется за счет хемосорбции на металлических поверхностях; по Крамеру, необходимая энергия выделяется в результате процессов рекристаллизации.

Таким образом, эти авторы принимают, что сама работа выхода электронов в металлах и неметаллах после механической обработки и облучения остается достаточно большой, необходимая же энергия для холодной эмиссии электронов поставляется за счет различных экзотермических процессов.

В противоположность этому Нуссенштейн [15] считает, что при механической обработке, облучении рентгеновскими лучами, ультрафиолетовым и иногда даже видимым светом у металлов и неметаллов создаются локальные уровни, лежащие настолько высоко, что для выхода электронов достаточна их термическая энергия даже при комнатной температуре.

При изучении «экзоэлектронной» эмиссии неоднократно замечали, что появление экзоэлектронов связано с изменением в физическом и химическом поведении металлов, например в изменении адсорбционной способности [16].

Интенсивность испускания экзоэлектронов в сильной степени зависит от предварительной обработки образцов; например, предварительная механическая обработка способствует фотоэмиссии под действием видимого света. Этого же можно ожидать и в результате операций, применяемых при приготовлении катализаторов, когда создаются сильно нарушенные структуры с большим количеством атомной фазы и различных дефектов, а следовательно, и локальных электронных уровней. Это может значительно облегчить возникновение электронных процессов и сдвинуть их спектральную чувствительность в видимую область. Мы склонны искать объяснение найденных эффектов в этой области фактов.

Если взять систему, где эти эффекты выражены наиболее резко, т. е. [Me/S] (где S — носитель-диэлектрик), то металлические атомы и их ансамбли могут рассматриваться как доноры электронов, а ловушечные уровни носителя — как их акцепторы.

Таким образом, первичный процесс, который может идти в такой системе под действием света, изобразится так:

$$[Me/S] + h\nu \rightarrow [Me^+/S\cdot e].$$

Комплекс $S\cdot e$ может рассматриваться как экзоэлектрон.

В случае диэлектрических носителей (SiO_2, Al_2O_3) возврат экзоэлектронов к металлическим ионам сильно затруднен тем, что эти электроны лишь с малой вероятностью будут попадать в зону проводимости носителя и притом общую с адсорбированными ионами Me^+. В случае кристаллического металлического порошка вероятность попадания выброшенного электрона в зону проводимости, наоборот, очень велика, а вероятность застревания на ловушечных уровнях металла мала. Поэтому фотокаталитический и фотомагнитный эффекты на металлах требуют в 100 раз большей экспозиции, чем на изоляторах, слабо заполненных металлом. Отношение этих экспозиций примерно отвечает обратному отношению вероятностей застревания экзоэлектронов в ловушках металла и диэлектрика. Столь резкое отличие адсорбционных катализаторов от кристаллических порошков еще раз указывает на атомное состояние металлов в адсорбционных слоях.

Если ионизация адсорбированного атома металла будет вести к отрыву валентного электрона (например, *s*-электрона у Pt и Pd*) а это наиболее вероятно, учитывая меньшую прочность связи внешних электронов, то химическая, а отсюда и каталитическая активность таких ионизированных атомов должна резко падать. В случае палладия поглощение кванта может вести не только к ионизации, но и к переходу $4d^{10} - 4d^9\ 5s$, т. е. к появлению спин-валентностей у атома палладия. В согласии с этим (как мы увидим из следующей статьи) у палладия в определенных участках спектра наблюдается повышение каталитической активности при освещении.

Присутствие на катализаторах адсорбированного газа с различным сродством к электрону, как показали опыты, способно сильно влиять на описанные эффекты.

Откладывая объяснение фотомагнитного эффекта до получения более полных данных, следует отметить, что облучение металлов как на носителях, так и в виде черней приводит к сильному повышению парамагнетизма. В ряде случаев парамагнетизм адсорбированного металла достигает огромных значений; например, для катализатора Pt/SiO_2 со степенью заполнения $\alpha \neq 0{,}0178$-граммовая восприимчивость платины возрастает при облучении с $1\cdot10^{-6}$ до $650\cdot10^{-6}$.

Таким образом, освещение даже не очень разведенных адсорбционных катализаторов переводит их в то состояние сверхпарамагнетизма, которое было обнаружено ранее нами (и одновременно Сэлвудом) для сильно разведенных слоев металла.

ВЫВОДЫ

Обнаружен фотокаталитический и фотомагнитный эффекты при облучении металлических катализаторов (серебра, платины, палладия) светом ртутной лампы. Эти эффекты заключаются в сильном изменении каталитической активности и магнетизма облученных металлов, причем у пла-

* В случае Pd нормальным состоянием является замкнутая 18-электронная оболочка $4s^24p^64d^{10}$, которая, однако, довольно легко (энергия перехода 0,8 eV) переходит в $4s^24p^64d^95s$ с двумя неспаренными электронами, делая его аналогом платины.

[ти]ны и палладия происходит значительное падение каталитической актив[но]сти (~ на 70%) при одновременном сильном росте парамагнетизма.

Указанные эффекты выражены значительно резче у адсорбционных [к]атализаторов (Pt и Pd на SiO_2 и Al_2O_3), чем у металлических порошков [ч]ерней), что выражается в сокращении для первых длительности экспо[з]иции в 100 раз для получения данного эффекта.

Высказано предположение, что найденные явления связаны с образо[в]анием экзоэлектронов под действием света, причем атомы металла служат [д]онорами этих электронов, а ловушечные уровни носителя — их акцеп[т]орами. Диэлектрический характер носителей делает маловероятным по[п]адание экзоэлектронов в зону проводимости, обеспечивая этим малую [о]братимость процесса ионизации и быстрое получение фотомагнитного [и] фотокаталитического эффектов.

В случае металлов картина имеет обратный характер благодаря широ[к]ой зоне проводимости, чем обусловливается необходимость более длитель[н]ых экспозиций. В качестве основной причины падения каталитической [а]ктивности при освещении выдвигается образование вместо активных [а]дсорбированных атомов металла неактивных ионов, утрачивающих ката[ла]литические свойства вследствие потери валентных электронов и их за[х]вата ловушечными уровнями или адсорбированным газом.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 5.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Крылова и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **30**, 2077, 1956.
2. Ж. В. Стрельникова, А. Л. Лопаткин и В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, **30**, 639, 1956.
3. А. Н. Мальцев и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **29**, 142, 1955.
4. Ж. В. Стрельникова, А. А. Лопаткин и В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, 30, 196, 1956.
5. В. Б. Евдокимов Н. И. Озерецковский и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 135, 1952.
6. И. В. Крылова и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **30**, 2483, 1956.
7. А. А. Баландин, Zs. phys. Chem., (B), 9, 319, 1930.
8. J. A. Hedwall, Zs. Phys. Chem., (B), 32, 383, 1936.
9. Л. В. Писаржевский, Р. К. Корабельник и Е. С. Ринская, Изв. АН СССР, № 6, 931, 1934.
10. Я. К. Сыркин и И. Н. Годнев, Журн. физ. химии, 5, 32, 1934.
11. J. Kramer, Zs. Phys., **128**, 538, 1950.
12. J. Kramer, Zs. Phys., **129**, 34, 1951.
13. K. Seiger, Zs. Phys., 125, 152, 1953.
14. O. Haxel, F. G. Hontemans, K. Seeger, Zs. Phys., **130**, 109, 1950.
15. H. Nussenstein, Naturwiss., **41**, 329, 1954.
16. S. Koc, Чехосл. физ. журн., 6, 45, 1956.
17. И. А. Зубович, Журн. физ. химии, 29, 917, 1696, 1955.
18. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, **29**, 1650, 1955.

THE MAGNETOCHEMISTRY OF ACTIVE CENTERS. PHOTOCATALYTIC AND PHOTOMAGNETIC EFFECTS OF ADSORPTION AND CRYSTALINE CATALYSTS

I. V. Krylova and *N. I. Kobozev* (*Moscow*)

Summary

Photocatalytic and photomagnetic effects were revealed on irradiating metallic catalysts (silver, platinum, palladium) with the light of a mercury lamp. The effects consist in a considerable change of the catalytic activity and magnetic properties of the irradiated metals, the catalytic activity of platinum and palladium falling significantly (by ~ 70%) with simultaneous increase in their paramagnetism. The effects are much more marked with adsorption catalysts (Pt and Pd on SiO_2 and Al_2O_3) than with metallic powders (blacks), which is brought out by a shortening of the time of exposure for the former about one hundred times to obtain a given effect.

It has been suggested that the effects are associated with the origination of exoelectron under the action of the light, the metallic atoms serving as electron donors and the tra levels of the carrier as acceptors. The dielectric nature of the carrier makes it quite improb able that the exoelectrons fall into the conductivity zone, thus providing for a low rever siblity of the ionization process and rapid production of the photomagnetic and photo catalytic effects.

In the case of metals owing to the broad zone of conductivity the reverse obtains necessitating more lengthy exposures. The main reason advanced for the fall in the cata lytic activity is that in place of the active adsorbed metallic atoms inactive ions are formed that have lost their catalytic properties owing to decrement of valency electrons and thei capture in the trap levels by adsorbing gases.

ВЫДЕЛЕНИЕ H_2O_2 МЕТАЛЛАМИ КАК КРИТЕРИЙ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

И. Л. Ройх и Д. М. Рафалович

Ряд металлов после зачистки поверхности обладает фотографической активностью, т. е. способностью создавать скрытое фотографическое изображение [1]. Это явление связано с образованием и выделением H_2O_2 в процессе окисления металлов на воздухе [2, 3]. Указанное обстоятельство уже было применено для исследования кинетики атмосферной коррозии в ранних стадиях [4] (от секунд до нескольких минут) путем нагревания фотослоя после экспозиции [5]. Однако последующее нагревание фотослоя затруднительно применить для больших интервалов времени, при которых можно было бы сравнить результаты фотографического и весового методов исследования атмосферной коррозии. В связи с этим мы прибегли к отбеливающему действию металлов, которое также обусловлено выделением перекиси водорода [2].

Если поместить металл, освобожденный от оксида, на предварительно засвеченную фотопластинку, то, в противоположность описанному выше явлению, скрытое изображение, созданное светом, во многих эмульсиях частично разрушается. В результате после проявления оптическая плотность D_1 в тех местах, на которых находился металл, будет меньше оптической плотности D остальной части пластинки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эффект уменьшения оптической плотности (отбеливание) был применен в настоящей работе для исследования временно́й зависимости выделения H_2O_2 металлами после зачистки и для сравнения с данными, полученными в [6, 7], при изучении кинетики коррозии весовым методом.

Наиболее подходящими для этих опытов из обычных покупных фотопластинок оказались изоортохроматические штриховые репродукционные (эмульсии № 1063), для которых уменьшение оптической плотности $\Delta D = D - D_1$ при продолжительном действии металла достигало значений, близких к единице. Для засветки использовалась матовая лампа, находившаяся на расстоянии 3 *м* от фотопластинки. В лампе поддерживалась постоянная сила тока. Проявление производилось в проявителе К. В. Чибисова в течение 2 мин. при 20° С. Металл зачищался на наждачном камне № 24. Все опыты повторялись 10 раз. Полученные значения усреднялись.

Опыты показали, что величина отбеливания зависит от экспозиции предварительной засветки. Для изучения этой зависимости параллельные друг другу полоски одной и той же фотопластинки засвечивались в течение различного времени при постоянной освещенности. Затем перпендикулярно к этим полоскам на фотослой помещался свежезачищенный цинковый брусок. На рис. 1 изображен негатив, полученный при этих опытах. После проявления для каждой полоски измерялись оптические плотности D и D_1 и вычислялось ΔD. На рис. 2 кривая *1* представляет собой зависимость ΔD от D, полученную при действии цинка в течение одних суток. Кривая *2* (рис. 2) получена аналогичным образом во время опытов, при которых фотопластинка в течение 3 мин. находилась на расстоянии 1,5 *мм* от поверхности 0,5%-ного раствора H_2O_2. Как видно из рисунков, наибольшее отбеливание получалось при $D \approx 1,7$. В дальнейшем такая оптическая плотность создавалась при засветке с выдержкой в 10 сек.

Проявление фотопластинки можно производить либо непосредственно после прекращения экспозиции металла, либо спустя некоторое время.

Оказалось, что величина ΔD во втором случае больше, чем в первом. Такое увеличение ΔD со временем можно объяснить тем, что абсорбированные засвеченным фотослоем молекулы перекиси водорода после прекращения действия металла продолжают диффундировать к центрам скрытого изображения и окисляют их.

Кривая *1* на рис. 3 представляет зависимость ΔD от промежутка времени t, прошедшего от момента прекращения экспозиции металла на фотослой до начала проявления. В этих опытах образцы алюминия в течение одного часа находились на фотослое, причем их поверхность через каждые 15 мин. зачищалась. Кривая *2* на этом же рисунке представляет аналогичные результаты, полученные при действии на фотослой паров H_2O_2. В дальнейшем для получения наибольшего значения ΔD проявление производилось через сутки после окончания экспозиции.

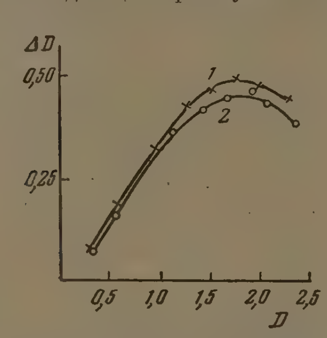


Рис. 2. Зависимость величины отбеливания ΔD от оптической плотности D. *1*—цинк; *2*—0,5% H_2O_2

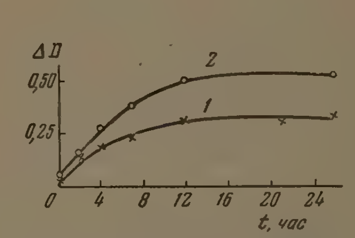


Рис. 3. Зависимость величины отбеливания от времени между экспозицией и проявлением. *1*—алюминий; *2* — 0,5% H_2O_2

Одинаковый ход кривых, представляющих действие металла и паров H_2O_2 (на рис. 2 и 3), лишний раз свидетельствует о том, что отбеливающее действие свежезачищенного металла обусловлено выделением перекиси водорода при атмосферной коррозии.

Для проведения количественных измерений необходимо было получить характеристическую кривую отбеливания и установить существование фотометрического интервала. С этой целью на засвеченную фотопластинку помещались образцы металла; время экспозиции изменялось от 3 до 18 час. при зачистке через каждый час.

Количество H_2O_2, выделяемое за первый час коррозии, условно принималось за единицу. В таком случае количество перекиси водорода, выделяемое металлом при этих опытах, в условных единицах n равно времени экспозиции в часах. На рис. 4 приведена полученная при действии алюминия характеристическая кривая отбеливания, выражающая зависимость ΔD от $\lg n$. В исследованной области она представляет собой прямую, отвечающую уравнению

$$\Delta D - \Delta D_0 = \gamma \lg n, \quad (1)$$

откуда

$$n = 10^{(\Delta D - \Delta D_0)/\gamma}, \quad (2)$$

где ΔD_0— уменьшение оптической плотности, соответствующее $n = 1$, т. е. выдержке, равной одному часу, а γ — угловой коэффициент прямой.

Для изучения кинетики выделения перекиси водорода на засвеченную фотопластинку помещались металлические образцы, которые зачищались

только один раз перед выдержкой. Продолжительность последней составляла 1, 2, 4, 7, 10, 17 и 24 часа. Таким образом, уменьшение оптической плотности в данном месте фотопластинки являлось результатом суммарного действия частиц H_2O_2 за истекший промужуток времени, на протяжении которого происходит непрерывный процесс окисления металла.

Для каждого времени экспозиции измерялось соответствующее ΔD. Одновременно описанным выше способом на той же фотопластинке получались данные для построения характеристической кривой, по которой находились ΔD_0 и γ. Затем по формуле (2) вычислялось количество выделенной металлом перекиси водорода в относительных единицах n.

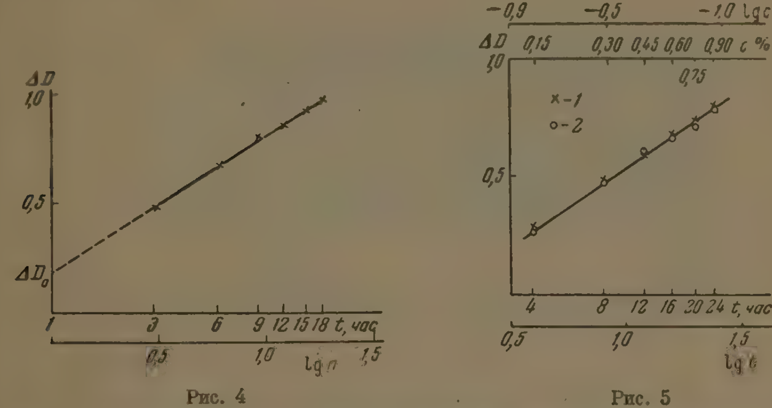


Рис. 4 Рис. 5

Рис 4. Характеристическая кривая отбеливания засвеченного фотослоя при действии алюминия

Рис. 5. Проверка взаимозаместимости. *1* — характеристическая кривая, полученная при действии цинка (различное время экспозиции); *2* — характеристическая кривая, полученная при действии H_2O_2 (различные концентрации c)

Указанные расчеты основаны на существовании явления взаимозаместимости, т. е. на том, что величина уменьшения оптической плотности зависит только от количества выделенной металлом перекиси водорода, но не зависит от времени его действия на фотослой.

Для проверки этого положения засвеченная фотопластинка разрезалась на две части. На одной из частей описанным выше способом изучалась зависимость ΔD от $\lg t$. При этом время экспозиции металла на фотослое t изменялось от 4 до 24 час., причем образцы зачищались через час. Такая зачистка обеспечивает попадание на фотослой одинакового количества молекул H_2O_2 за каждый час.

Вторая часть засвеченной фотопластинки в течение 8 мин. находилась на расстоянии 1,5 *мм* от поверхности растворов H_2O_2, концентрация которых c изменялась от 0,15 до 0,9%. Для указанных концентраций можно считать, что количество молекул перекиси водорода, попадающих на фотослой за единицу времени, пропорционально c. На рис. 5 приведены полученные из опытов зависимости ΔD от $\lg t$ для металлов и ΔD от $\lg c$ для H_2O_2. Указанные зависимости изображаются одной и той же прямой. Из этого следует, что одинакового фотографического эффекта можно достигнуть двумя способами: увеличинием времени экспозиции при неизменном количестве молекул H_2O_2, попадающих на фотослой за единицу времени; увеличением в такое же число раз количества молекул H_2O_2, попадающих на фотослой за единицу времени при постоянной продолжительности экспозиции.

Из изложенного следует, что явление взаимозаместимости наблюдается в интервале от 8 мин. (время действия H_2O_2) до 24 час. (время действия металла).

Аналогичные опыты показали, что взаимозаместимость наблюдается также в интервале от 1 до 10 суток.

При получении характеристических кривых и изучении кинетики за первые сутки окисления в случае однократной экспозиции величина ΔD была мала. С целью увеличения отбеливания мы прибегли к многократной экспозиции. Для этого образцы помещались на те же места фотопластинки три раза, причем длительность выдержки металла и условия зачистки для каждой экспозиции сохранялись одинаковыми. В таком случае

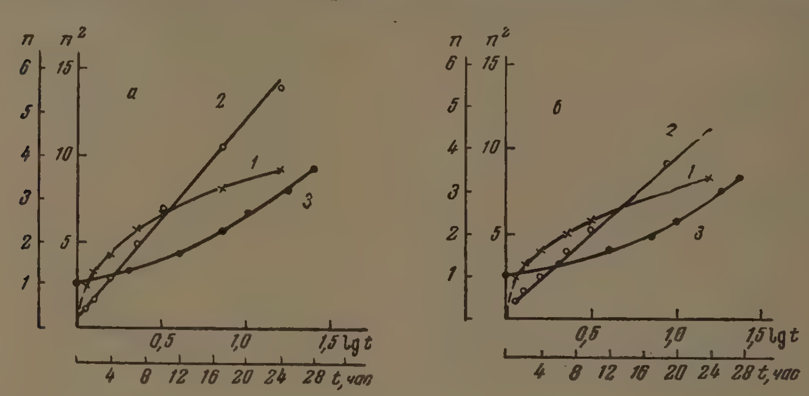


Рис. 6. Зависимость количества выделенной перекиси водорода от времени: *а* — алюминий; *б* — цинк; *1* — n/t; *2* — n^2/t, *3* — $n/\lg t$

втрое увеличивается число молекул перекиси водорода, попадающих на данное место фотослоя. Поэтому, полученные по формуле (2) значения n делились на 3.

Исследование кинетики выделения H_2O_2 при атмосферной коррозии алюминия и цинка. Результаты, полученные при изучении кинетики выделения H_2O_2 за первые сутки коррозии для Al и Zn, представлены на рис. 6, *а* и *б*.

Опыты проводились при 20° С и относительной влажности 65—75%.

Из приведенных данных видно, что в интервале 1—24 час. от начала окисления оправдывается параболическая зависимость вида

$$n^2 = k_3 t + k_4.$$

Аналогичные опыты проводились в интервале от 1 до 10 суток. При получении характеристической кривой в этом случае длительность выдержки изменялась от 1 до 8 суток, причем образцы зачищались каждые сутки, а за единицу принималось количество перекиси водорода, выделенной металлом за первые сутки коррозии. При многосуточных опытах экспозиция была однократной.

Для изучения кинетики выделения перекиси водорода металлы зачищались только один раз перед опытом, а затем различные образцы действовали на фотопластинку от 1 до 10 суток. Описанным выше способом для каждого времени экспозиции получалось по формуле (2) соответствующее значение n.

На рис. 7, *а* и *б* приведены полученные результаты для алюминия и цинка.

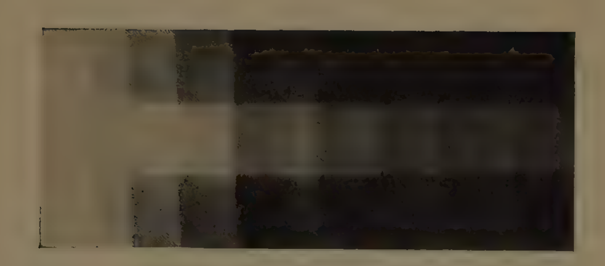
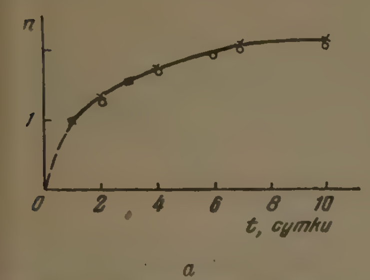


Рис. 1. Отбеливающее действие цинка при различной продолжительности (от 1 до 64 сек.) предварительной засветки. Негатив

Там же нанесены результаты, полученные в [6, 7] при исследовании кинетики коррозии Al и Zn весовым методом, выраженные в относительных единицах. При пересчете данных [6, 7] за единицу принимался привес за первые сутки коррозии.

Как видно из рис. 7, *а*, *б*, количество выделенной перекиси водорода, представленное в относительных единицах, совпадает с привесом, также выраженным в относительных единицах. Это свидетельствует о том, что процесс атмосферной коррозии неразрывно связан с выделением перекиси водорода.



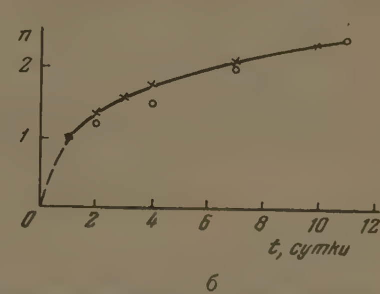


Рис. 7. *а* — алюминий; *б* — цинк. *1* — кинетика выделения H_2O_2; *2* — привес оксида по данным [6, 7] (—крестик; кружок — ноль)

В работе [4] показано, что в интервале 1—16 сек. от начала окисления оправдывается уравнение

$$n^{1,24} = k_1 t + k_2,$$

а для интервала 1—7 мин. от начала окисления оправдывается зависимость

$$n^2 = k_3 t + k_4.$$

Такое же уравнение, как показано в настоящей работе, справедливо в интервале 1 — 24 час.

В интервале 1 — 10 суток оправдывается логарифмическая зависимость вида

$$n = k_5 \lg t + k_6,$$

как это следует из наших опытов.

Таким образом, различным стадиям процесса атмосферной коррозии отвечает различный характер временной зависимости количества выделившихся молекул перекиси водорода и соответственно толщины оксидного слоя.

ВЫВОДЫ

1. В интервале от 1 до 10 суток кривые кинетики выделения перекиси водорода свежезачищенными алюминием и цинком, найденные фотографическим методом, совпадают с кривыми кинетики роста толщины оксидного слоя указанных металлов, полученными Верноном при помощи взвешивания.

2. Различным стадиям процесса окисления металлов соответствуют различные уравнения, выражающие зависимость количества выделенной перекиси водорода и соответственно толщины оксидного слоя от времени. В частности, при атмосферной коррозии Al и Zn интервалу от минут до 1 суток соответствует параболическая, а промежутку времени от 1 до 10 суток логарифмическая зависимость.

Одесский технологический институт
им. И. В. Сталина

Поступила
5.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Colson, C. R., 122, 598, 1896.
W. Russell, Proc. Roy. Soc., 61, 424, 1897; А. А. Ульянов, ДАН, 16, 213, 1937.
Y. Churchill, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 76, 341, 1939.
2. И. Л. Ройх и Д. М. Рафалович, ДАН, 90, 603, 1953; И. Л. Ройх, ДАН, 94, 1117, 1954.
3. И. Л. Ройх, ДАН, 108, 1102, 1956.
4. И. Л. Ройх, ДАН, 111, 372, 1956.
5. И. Л. Ройх, Журн. физ. химии, 30, 954, 1956.
6. W. Vernon, Trans. Faraday Soc., 23, 113, 1927.
7. W. Vernon, E. Akeroyd, a. E. Stroud, Journ. Inst. Metals, 65, 301, 1939.

PRODUCTION OF H_2O_2 BY METALS AS A CRITERIUM OF ATMOSPHERIC CORROSION

I. L. Roikh **and** ***D. M. Rafalovich*** *(Odessa)*

Summary

The rate curves of hydrogen peroxide generation by freshly-cleaned aluminum and zinc, obtained by a photographic method, coincide with those for the growth of the oxide layer of these metals obtained by Vernon by means of weighing.

Different stages of the oxidation of metals correspond to different equations for the time dependence of the amount of peroxide produced and, correspondingly, of the thickness of the oxide layer. In particular, in the atmospheric corrosion of aluminum and zinc, the interval from 1 minute to 1 day is associated with a parabolic, and from 1 to 10 days with a logarithmic relationship.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ С НЕМАКСИМАЛЬНЫМ РАНГОМ МАТРИЦЫ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Л. С. Палатник и А. И. Ландау

Распределение термодинамических степеней свободы в системах с немаксимальным рангом матрицы концентраций. При аналитическом рассмотрении произвольной многокомпонентной гетерогенной системы обычно неявно предполагается максимальность ранга ее матрицы концентраций

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1r} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2r} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nr} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где каждое x_{ij} представляет собой концентрацию i-го компонента в j-ой фазе (n и r — число компонентов и фаз системы), т. е. предполагается равенство нулю дефекта* σ матрицы концентраций (1). Так, выведенные Гиббсом [1] правило фаз и неравенство $r \leqslant n+2$ относятся лишь к таким термодинамическим системам, для которых $\sigma = 0$.

Однако может быть показано [2], что возможно существование целого ряда многокомпонентных гетерогенных систем с $\sigma > 0$. К таким термодинамическим системам принадлежат, например, системы с $\sigma = 1$ при $r \leqslant n$, упоминание о которых содержится в труде Гиббса ([1], стр. 147—148) и которые более подробно были рассмотрены в монографии А. В. Сторонкина [3]**. Может быть также показано, что случай систем с $\sigma = 1$ при $r \leqslant n$ является частным и число возможных термодинамических систем с $\sigma > 0$ — значительно больше. К ним относятся определенные многокомпонентные гетерогенные системы с экстремумом давления и температуры, с одинаковыми концентрационными составами различных фаз (например фаз в точках равных концентраций, аллотропных фаз), некоторые многокомпонентные системы, в отдельных фазах которых участвуют не все компоненты, и др.

Для всех перечисленных выше многокомпонентных гетерогенных систем на основе их аналитического рассмотрения может быть обобщено [2] известное неравенство Гиббса $r \leqslant n+2$. Если ввести величину $\varkappa$, представляющую собой наибольшее из чисел $r-n$ и 0:

$$\varkappa = \text{макс}\,\{r-n,\ 0\}, \quad (2)$$

то указанное неравенство Гиббса примет следующий вид:

$$0 \leqslant \varkappa \leqslant 2. \quad (3)$$

Обобщенное же неравенство Гиббса может быть при этом представлено следующим образом [2]:

$$0 \leqslant \varkappa + \sigma \leqslant 2. \quad (4)$$

* Дефектом любой матрицы называется разность между порядком максимально большого детерминанта, который вообще может быть составлен из этой матрицы, и порядком самого большого не равного нулю детерминанта, который может быть составлен из этой же матрицы.

** Заметим, что А. В. Сторонкиным были изучены не все возможные термодинамические системы с $\sigma = 1$ при $r \leqslant n$, а лишь те из них, для которых $l = n - r + 1$ и $l_1 = 0$ [l — число нетождественных соотношений из числа соотношений (7), а l_1 — число каких-либо дополнительных условий, не связанных с системой уравнений (5)—(7), см. ниже].

Может быть также показано [2], что при $\sigma + \varkappa = 2$ в термодинамической системе (или в определенной части этой системы — см. ниже должно осуществляться нонвариантное равновесие, которое при фиксировании давления P или температуры T переходит в переопределенность Аналогичным образом, при $\sigma + \varkappa = 1$ в термодинамической системе (или в определенной части этой системы) должно осуществляться моновариантное равновесие, которое при фиксировании или P или T переходит в нонвариантное равновесие, а при фиксировании и P и T — в переопределенность

На основе последних результатов может быть выяснен смысл условия $\sigma + \varkappa \leqslant 2$. Запишем для этого следующую систему термодинамических уравнений, определяющую собой незамкнутую по внешним параметрам многокомпонентную гетерогенную систему с $\sigma \geqslant 0$ [2]:

$$\mu_{i\,1}(P, T;\ x_{1\,1}, x_{2\,1}, \ldots, x_{n\,1}) = \ldots = \mu_{i\,r}(P, T;\ x_{1\,r}, x_{2\,r}, \ldots, x_{n\,r}), \qquad (5$$

$$i = 1, 2, \ldots, n$$

$$x_{1\,j} + x_{2\,j} + \ldots + x_{n\,j} = 1; \quad j = 1, 2, \ldots, r, \qquad (6$$

$$\begin{vmatrix} x_{1\,1} \cdots & x_{1,r-\varkappa-\sigma} & x_{1\,j} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ x_{r-\varkappa-\sigma,1} \cdots & x_{r-\varkappa-\sigma,r-\varkappa-\sigma} & x_{r-\varkappa-\sigma,j} \\ x_{i,1} \cdots & x_{i,r-\varkappa-\sigma} & x_{i\,j} \end{vmatrix} = 0 \qquad (7$$

$$i = r - \varkappa - \sigma + 1,\ r - \varkappa - \sigma + 2, \ldots, n$$
$$j = r - \varkappa - \sigma + 1,\ r - \varkappa - \sigma + 2, \ldots, r.$$

Уравнения (7) представляют собой условия, накладываемые на концентрации $x_{i\,j}$ термодинамической системы и связанные с равенством дефекта матрицы концентраций величине σ, где $\sigma \geqslant 0$, каждое $\mu_{i\,j}$ в соотношениях (5) представляет собой химический потенциал i-го компонента в j-й фазе. Легко видеть, что смысл условия (4) сводится к тому, что при $\sigma + \varkappa > 2$ в фундаментальных уравнениях (5) — (7), описывающих рассматриваемую незамкнутую термодинамическую систему, возникает переопределенность в любом случае, в том числе и в том, если давление и температура системы не фиксированы заранее, в чем нетрудно убедиться непосредственной проверкой. В частности, как известно, переопределенность возникает в системе уравнений (5)—(7) при $\sigma = 0$ и $\varkappa > 2$.

Переопределенность в системе уравнений (5)—(7) может быть в общем случае заключена не во всей этой системе уравнений, а в отдельной группе соотношений из этой системы. Точно так же нонвариантная определенность переменных при $\sigma + \varkappa = 2$ или моновариантная определенность переменных при $\sigma + \varkappa = 1$ может быть в общем случае присуща не всей системе уравнений (5) — (7), а отдельной группе соотношений из этой системы.

Введем в рассмотрение общее количество y интенсивных термодинамических степеней свободы незамкнутой гетерогенной системы. Нетрудно убедиться, что

$$y = n + 2 - r - l - l_1 \geqslant 0, \qquad (8)$$

где l представляет собой число нетождественных соотношений из числа соотношений (7), а l_1 представляет собой число каких-либо дополнительных условий, накладываемых на величины P, T и на концентрации x_i термодинамической системы и не связанных с системой уравнений (5)— (7)*. Начнем рассмотрение со случая $\sigma + \varkappa = 2$. В этом случае в системе

* Например, если соотношения (7) обращаются в тождества вследствие равенства между собой или в общем случае линейной зависимости, между концентрациями определенной части компонентов в двух или более столбцах либо строчках матрицы концент-

равнений (5) — (7) должна содержаться определенная группа соотношений, обладающая нонвариантной определенностью относительно входящих в нее неизвестных. Если $y = 0$, то, очевидно, что этой группой соотношений является вся система уравнений (5) — (7) (такое положение имеет, например, место при $\sigma = 0$ и $\varkappa = 2$). Если же $y > 0$, то указанная группа соотношений должна являться лишь частью всей системы уравнений (5) — (7). В этом случае систему уравнений (5) — (7) можно разбить на две части: на данную группу соотношений с числом степеней свободы $y_1 = 0$ и на остальную часть соотношений системы уравнений (5) — (7), обладающих числом степеней свободы $y_2 = y > 0$*. Аналогично, в случае $\sigma + \varkappa = 1$ при P и T, заранее не фиксированных, система уравнений (5) — (7) должна содержать отдельную группу соотношений, обладающих моновариантной определенностью относительно входящих в эту группу соотношений неизвестных. Если $y = 1$, то этой группой соотношений является вся система уравнений (5) — (7) (например при $\sigma = 0$ и $\varkappa = 1$ или в случае Гиббса — Сторонкина: при $\sigma = 1$, $\varkappa = 0$, $l = n - r + 1$ и $l_1 = 0$): Если же $y > 1$, то указанная группа соотношений представляет собой лишь часть всей системы уравнений (5) — (7), которая может быть в этом случае разбита на две части: на данную группу соотношений с числом степеней свободы $y_1 = 1$ и на остальную часть соотношений системы (5) — (7), обладающую числом степеней свободы $y_2 = y > 1$.

Обобщенные понятия нонвариантного и моновариантного состояния термодинамической системы. Разбиению соотношений системы уравнений (5) — (7) на две части соответствует разбиение на две части переменных x_{ij} этой системы. Легко убедиться, что такое разбиение должно происходить по столбцам матрицы концентраций, т. е. по фазам**. Таким образом, мы приходим к выводу, что при $\sigma + \varkappa = 2$ в термодинамической системе должна содержаться определенная группа фаз, находящихся в между собой в нонвариантном равновесии ($y_1 = 0$), в то время как остальные фазы этой же системы могут в общем случае обладать отличным от нуля числом степеней свободы $y_2 = y \geqslant 0$. При этом общее число степеней свободы термодинамической системы также равно y и может быть больше нуля: $y \geqslant 0$. Такое состояние термодинамической системы, когда часть ее фаз находится между собой в нонвариантном равновесии (что придает системе в целом определенные нонвариантные свойства), в то время как общее число y термо-

---

раций, то такими дополнительными условиями будут являться указанные условия равенства или линейной зависимости соответствующих концентраций. Если же обращение в тождества соотношений (7) происходит вследствие наличия в матрице концентраций определенным образом расположенной совокупности нулей, то никаких дополнительных l_1 условий на концентрации x_{ij} термодинамической системы не накладывается.

* Если система уравнений (5) — (7) может быть разбита на две самостоятельные подсистемы уравнений, то среди указанных подсистем обычно можно выделить первую подсистему с меньшим и вторую подсистему с большим числом степеней свободы. Число термодинамических степеней свободы первой подсистемы мы обозначаем в данном случае через y_1. Определение величины y_1 производится в предположении, что во время этого определения во второй подсистеме не производится фиксирования никаких интенсивных параметров P, T или x_{ij} термодинамической системы. Что касается числа степеней свободы второй подсистемы y_2, то оно также определяется (аналогично определению величины y_1), как число термодинамических степеней свободы, которыми обладает вторая подсистема, в то время как в первой подсистеме не производится фиксирования никаких интенсивных термодинамических параметров. При этом может быть показано, что в этом случае величина y_2 будет совпадать с величиной y общего числа интенсивных термодинамических степеней свободы всей гетерогенной системы в целом. Подробное математическое рассмотрение всех затронутых в настоящем примечании вопросов будет дано в наших последующих работах. Указанный выше способ определения величин y_1 и y_2 $(=y)$ мы сохраняем на протяжении всей данной работы.

** Это является следствием того, что химические потенциалы μ_{ij} всех компонентов ($i = 1,2,.., n$) каждой отдельной j-й фазы представляют собой функции от P, T и от всех концентраций $x_{1j}, x_{2j}, \ldots, x_{nj}$, составляющих отдельный столбец матрицы концентрации.

динамических степеней свободы системы может быть в общем случае отличным от нуля, мы назовем нонвариантным состоянием термодинамической системы. Очевидно, что понятие нонвариантного состояния термодинамической системы является более общим, чем понятие нонвариантного равновесия, когда полное число степеней свободы системы равно нулю. В частном случае $y = 0$ фазами, находящимися между собой в нонвариантном равновесии, являются все фазы данной системы. В этом случае понятия нонвариантного состояния и нонвариантного равновесия термодинамической системы совпадают между собой.

Аналогичным образом можно сказать, что термодинамическая система при $\sigma + \varkappa = 1$ находится в моновариантном состоянии, т. е. содержит в себе определенную группу фаз, находящихся между собой в моновариантном равновесии ($y_1 = 1$), в то время как остальные фазы этой же системы обладают в общем случае большим числом степеней свободы $y_2 = y \geqslant 1$. В частном случае, когда $y = 1$, фазами, находящимися между собой в моновариантном равновесии, являются все фазы данной системы. В этом случае понятия моновариантного состояния и моновариантного равновесия термодинамической системы совпадают между собой.

Таким образом, для термодинамических систем с $\sigma > 0$ правило фаз усложняется ввиду возможного неравномерного распределения термодинамических степеней свободы гетерогенной системы между отдельными ее фазами. Выражение (8), дающее полное число интенсивных термодинамических степеней свободы незамкнутой системы, не может служить при $\sigma > 0$ исчерпывающей характеристикой термодинамической системы *. При $\sigma + \varkappa = 2$ и $y > 0$ или при $\sigma + \varkappa = 1$ и $y > 1$ необходимо учитывать наличие в термодинамической системе различных групп фаз со своим числом термодинамических степеней свободы для каждой группы. Нахождение числа степеней свободы для каждой отдельной группы фаз производится при этом указанным выше образом.

В заключение заметим, что неравенство (4): $\varkappa + \sigma \leqslant 2$ и неравенство (8) представляют собой два различных независимых между собой условия, одновременное выполнение которых необходимо для существования равновесной термодинамической системы с $\sigma \geqslant 0$. В случае невыполнения обоих этих условий или хотя бы одного из них соответствующая многокомпонентная гетерогенная система не может быть осуществлена как равновесная. В частности, условия (4) и (8) показывают, что в многокомпонентных гетерогенных системах, так же как и в однокомпонентных, в равновесии могут находиться одновременно не более трех аллотропных фаз. Таким образом, по отношению к сосуществованию аллотропных фаз многокомпонентные системы характеризуются теми же свойствами, что и однокомпонентные.

П р и м е р ы. Рассмотрим несложный пример термодинамической системы, в которой можно пренебречь растворимостью некоторых компонентов в определенных фазах и матрица концентраций которой может быть приведена к следующему виду:

$$\begin{pmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1,r-p-\varkappa-\sigma+1} & x_{1;r-p-\varkappa-\sigma+2} & \cdots & x_{1r} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{p1} & \cdots & x_{p,r-p-\varkappa-\sigma+1} & x_{p,r-p-\varkappa-\sigma+2} & \cdots & x_{pr} \\ x_{p+1,1} & \cdots & x_{p+1,r-p-\varkappa-\sigma+1} & 0 & \cdots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{n1} & \cdots & x_{n,r-p-\varkappa-\sigma+1} & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix} \quad (9$$

$$p \leqslant r - \varkappa - \sigma.$$

* Напомним, в частности, что при $\sigma + \varkappa > 2$ может быть $y > 0$, в то время ка[к] в системе уравнений (5) — (7) содержится группа соотношений, переопределенны[х] относительно входящих в эту группу переменных, что делает невозможным решени[е] всей системы уравнений (5) — (7) в целом.

Пусть рассматриваемая система обладает дефектом матрицы концентраций (9), равным σ. Система уравнений (5) — (7) примет в данном случае вид:

$$\left.\begin{array}{l|l} \mu_{11} = \cdots = \mu_{1,r-p-\varkappa-\sigma+1} = & \mu_{1,r-p-\varkappa-\sigma+2} = \cdots = \mu_{1r} \\ \cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots \\ \mu_{p1} = \cdots = \mu_{p,r-p-\varkappa-\sigma+1} = & \mu_{p,r-p-\varkappa-\sigma+2} = \cdots = \mu_{pr} \\ \mu_{p+1,1} = \cdots = \mu_{p+1,r-p-\varkappa-\sigma+1} & \\ \cdots\cdots\cdots & \\ \mu_{n1} = \cdots = \mu_{n,r-p-\varkappa-\sigma+1} & \end{array}\right\}, \qquad (10)$$

$$x_{1j} + x_{2j} + \cdots + x_{nj} = 1; \quad j = 1, 2, \ldots, r-p-\varkappa-\sigma+1, \qquad (11)$$

$$x_{1j} + x_{2j} + \cdots + x_{pj} = 1; \quad j = r-p-\varkappa-\sigma+2, \ldots, r, \qquad (12)$$

$$\begin{vmatrix} x_{p+1,1} \cdots & x_{p+1,r-p-\varkappa-\sigma+1} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ x_{r-\varkappa-\sigma,1} \cdots & x_{r-\varkappa-\sigma,r-p-\varkappa-\sigma+1} \\ x_{i1} \cdots & x_{i,r-p-\varkappa-\sigma+1} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} x_{1,r-p-\varkappa-\sigma+2} \cdots x_{1,r-\varkappa-\sigma} & x_{1j} \\ \cdots\cdots & \cdots \\ x_{p,r-p-\varkappa-\sigma+2} \cdots x_{p,r-\varkappa-\sigma} & x_{pj} \end{vmatrix} = 0, \qquad (13)$$

$$i = r-\varkappa-\sigma+1, \ldots, n$$
$$j = r-\varkappa-\sigma+1, \ldots, r.$$

где $\mu_{ij} = \mu_{ij}(P, T;\ x_{1j}, \ldots, x_{nj})$ при $i = 1, 2, \ldots, n$ и $j = 1, 2, \ldots, r-p-\varkappa-\sigma+1$ и где $\mu_{ij} = \mu_{ij}(P, T;\ x_{1j}, \ldots, x_{pj})$ при $i = 1, 2, \ldots, p$ и $j = r-p-\varkappa-\sigma+2, \ldots, r$.

Соотношения (10) тонкой линией разделены на две «подсистемы» уравнений: левую и правую.

Для выполнения уравнений (13) является достаточным или (первый случай) равенство нулю детерминантов:

$$\begin{vmatrix} x_{p+1,1} \cdots & x_{p+1,r-p-\varkappa-\sigma+1} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ x_{r-\varkappa-\sigma,1} \cdots & x_{r-\varkappa-\sigma,r-p-\varkappa-\sigma+1} \\ x_{i1} \cdots & x_{i,r-p-\varkappa-\sigma+1} \end{vmatrix} = 0, \qquad (14)$$
$$i = r-\varkappa-\sigma+1 \ldots, n$$

или (второй случай) равенство нулю при $\varkappa \geqslant 0$ и $\sigma > 0$* детерминантов:

$$\begin{vmatrix} x_{1,r-p-\varkappa-\sigma+2} \cdots x_{1,r-\varkappa-\sigma} & x_{1j} \\ \cdots\cdots & \cdots \\ x_{p,r-p-\varkappa-\sigma+2} \cdots x_{p,r-\varkappa-\sigma} & x_{pj} \end{vmatrix} = 0 \qquad (15)$$
$$j = r-\sigma-\varkappa+1 \ldots, r$$

Рассмотрим первый случай. Он характеризуется тем, что $l_1 = 0$, $l = n-r-\varkappa-\sigma$ и $y = n+2-r-l-l_1 = 2-\varkappa-\sigma \geqslant 0$. Таким образом, мы сразу же приходим к обобщенному неравенству Гиббса (4). При $\varkappa + \sigma = 2$ мы имеем $y = 0$, т. е. все фазы термодинамической системы находятся в нонвариантном равновесии между собой. При $\varkappa + \sigma = 1$ мы имеем $y = 1$, т. е. все фазы термодинамической системы находятся между собой в моновариантном равновесии. В обоих рассмотренных случаях понятия нон- или моновариантного состояния термодинамической системы совпадают с понятиями ее нон- или моновариантного равновесия.

Перейдем к рассмотрению второго случая при $\varkappa \geqslant 0$ и $\sigma > 0$. При этом $l_1 = 0$, $l = \sigma + \varkappa$ и $y = n+2-r-l-l_1 = n+2-r-\sigma-\varkappa$, т. е. при любом $\sigma > 0$ возможны (в зависимости от соответствующего выбора величин n и r) значения: $y > 0$ и 1. Легко видеть однако, что

* Так как при $\varkappa > 0$ и $\sigma = 0$ тождественно обращаются в нуль все детерминанты (14). Случай же $\varkappa = 0$ и $\sigma = 0$ мы не рассматриваем в силу его тривиальности.

в рассматриваемом случае правая подсистема соотношений (10) совместно с соотношениями (12) обладает относительно переменных P, T и $x_{i\,j}$ ($i = 1,2,\ldots,\; p$; $j = r - p - \varkappa - \sigma + 2,\ldots,\; r$) числом степеней свободы, равным $3 - \sigma - \varkappa$, из которого необходимо вычесть еще $l = \sigma + \varkappa$ связей, налагаемых на эти переменные соотношениями (15). Таким образом, число степеней свободы равно $3 - 2(\varkappa + \sigma)$. Очевидно, возможен только случай $\sigma + \varkappa \leqslant 1$. При $\sigma = 1$ и $\varkappa = 0$* мы имеем: $y = n + 2 - r - \sigma - \varkappa = n + 1 - r$. Отсюда при $r = n$ будет $y = 1$ — все фазы термодинамической системы находятся между собой в моновариантном равновесии. При $r < n$ мы будем иметь $y > 1$. В этом случае систему уравнений (10) — (13) можно разбить на две группы соотношений. В первую из них, с числом степеней свободы $y_1 = 3 - 2\cdot(\sigma + \varkappa) = 1$ (ибо $\sigma = 1$ и $\varkappa = 0$), входят правая подсистема соотношений (10), соотношения (12) и (15). Этой группе соотношений соответствуют фазы с номерами: $r - p - \varkappa - \sigma + 2$, $r - p - \varkappa - \sigma + 3$, ..., r, находящиеся между собой в моновариантном равновесии ($y_1 = 1$). Во вторую группу соотношений, с числом степеней свободы $y_2 = y = n - r + 1$, входят левая подсистема соотношений (10) и соотношения (11). Ей соответствуют фазы с номерами: $1, 2, \ldots, r - p - \varkappa - \sigma + 1$, обладающие числом степеней свободы $y_2 = y = n - r + 1$, которое может превышать единицу. В последнем случае термодинамическая система будет находиться в моновариантном состоянии, не тождественном с понятием моновариантного равновесия данной системы.

Рассмотрим пример еще одной термодинамической системы, в которой также можно пренебречь растворимостью некоторых компонентов в определенных фазах и матрица концентраций которой может быть приведена к следующему виду:

$$\begin{pmatrix} x_{1\,1} \cdots x_{1,r-q-\varkappa-\sigma} & x_{1,\,r-q-\varkappa-\sigma+1} \cdots x_{1\,r} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots \\ x_{q\,1} \cdots x_{q,r-q-\varkappa-\sigma} & x_{q,\,r-q-\varkappa-\sigma+1} \cdots x_{q\,r} \\ x_{q+1,1} \cdots x_{q+1,\,r-q-\varkappa-\sigma} & 0 \;\; \cdots \;\; 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots \\ x_{n\,1} \cdots x_{n,r-q-\varkappa-\sigma} & 0 \;\; \cdots \;\; 0 \end{pmatrix} \qquad (16)$$

$$q \leqslant r - \varkappa - \sigma - 1$$

Легко убедиться, что в рассматриваемом случае все соотношения (7) выполняются тождественно, если положить, что термодинамическая система с матрицей концентраций (16) обладает дефектом, равным σ. Система уравнений (5) — (7) принимает в результате следующий вид:

$$\left.\begin{array}{r|l} \mu_{1\,1} = \cdots = \mu_{1,r-q-\varkappa-\sigma} = & \mu_{1,\,r-q-\varkappa-\sigma+1} = \cdots = \mu_{1r} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu_{q\,1} = \cdots = \mu_{q,r-q-\varkappa-\sigma} = & \mu_{q,r-q-\varkappa-\sigma+1} = \cdots = \mu_{q\,r} \\ \mu_{q+1,1} = \cdots = \mu_{q+1,\,r-q-\varkappa-\sigma} & \\ \cdots\cdots\cdots\cdots & \\ \mu_{n\,1} = \cdots = \mu_{n,r-q-\varkappa-\sigma} & \end{array}\right\}, \qquad (17)$$

$$x_{1j} + x_{2j} + \ldots + x_{nj} = 1; \quad j = 1, 2, \ldots, r - q - \varkappa - \sigma, \qquad (18)$$

$$x_{1j} + x_{2j} + \ldots + x_{qj} = 1; \quad j = r - q - \varkappa - \sigma + 1, \ldots, r, \qquad (19)$$

где $\mu_{i\,j} = \mu_{i\,j}(P, T; x_{1\,j}, \ldots, x_{n\,j})$ при $i = 1, 2, \ldots, n$ и $j = 1, 2, \ldots, r - q - \varkappa - \sigma$ и где $\mu_{i\,j} = \mu_{i\,j}(P, T; x_{1\,j}, \ldots, x_{q\,j})$ при $i = 1, 2, \ldots, q$, и $j = r -$

* Напомним, что значения $\varkappa = 2$ или $\varkappa = 1$ при $\sigma = 0$ вообще возможны, но в данном случае не рассматриваются (по условию $\varkappa \geqslant 0$ и $\sigma > 0$ — см. выше).

$-q-\varkappa-\sigma+1, \ldots, r$. Соотношения (17) тонкой линией разделены на две «подсистемы» уравнений: левую и правую. Так как в рассматриваемом случае l_1 и $l=0$, то мы имеем $y=n+2-r-l-l_1=n+2-r$. Отсюда следует, что y может при любом σ принимать неотрицательные значения: $y=0, 1, 2, \ldots$ и т. д. (в зависимости от выбора величин n и r). С другой стороны, в этом случае правая подсистема соотношений (17) совместно с соотношениями (19) обладает относительно переменных P, T и x_{ij} ($i=1, 2, \ldots, q$; $j=r-q-\varkappa-\sigma+1, \ldots, r$) числом степеней свободы, равным $2-\varkappa-\sigma$. Очевидно, что может быть лишь $\sigma+\varkappa\leqslant 2$. Таким образом, и в рассматриваемом примере мы снова приходим к обобщенному неравенству Гиббса (4). Если при $\sigma+\varkappa=2$ имеем $y=0$ или при $\sigma+\varkappa=1$ имеем $y=1$, то все фазы рассматриваемой термодинамической системы находятся между собой соответственно в нон- или моновариантном равновесии. В данном случае понятия нон- или моновариантного состояния термодинамической системы совпадают с понятиями ее нон- или моновариантного равновесия. Если же при $\sigma+\varkappa=2$ мы имеем $y>0$ или при $\sigma+\varkappa=1$ имеем $y>1$, то в этом случае система уравнений (17) — (19) может быть разбита на две группы соотношений. В первую группу соотношений, обладающую числом степеней свободы $y_1=2-\varkappa-\sigma$, входят правая подсистема уравнений (17) и уравнения (19). Этой группе соотношений соответствуют фазы с номерами: $r-q-\varkappa-\sigma+1$, $r-q-\varkappa-\sigma+2, \ldots, r$, находящиеся между собой в нонвариантном равновесии при $\sigma+\varkappa=2$ ($y_1=2-\sigma-\varkappa=0$) и в моновариантном равновесии при $\sigma+\varkappa=1$ ($y_1=2-\varkappa-\sigma=1$), Во вторую группу соотношений, с числом степеней свободы $y_2=y=n+2-r$, входят левая подсистема уравнений (17) и уравнения (18). Этой группе соотношений соответствуют фазы с номерами: $1, 2, \ldots, r-q-\varkappa-\sigma$, обладающие y_2 степенями свободы, где $y_2=y>0$ при $\sigma+\varkappa=2$ или $y_2=y>1$ при $\sigma+\varkappa=1$. В этом случае термодинамическая система находится при $\sigma+\varkappa=2$ в нонвариантном, а при $\sigma+\varkappa=1$ — в моновариантном состоянии, которое уже не тождественно с соответствующими понятиями ее нон- или моновариантного равновесия.

Рассмотрим, например, трехкомпонентную трехфазную систему, в которой первый компонент образовал первоначально три различные аллотропные модификации. Два других компонента (второй и третий) растворились затем только в первой из этих модификаций и оказались полностью нерастворимы в двух других аллотропных модификациях. Очевидно, что матрица концентраций такой тройной системы будет иметь следующий вид:

$$\begin{pmatrix} x_{11} & 1 & 1 \\ x_{21} & 0 & 0 \\ x_{31} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \tag{20}$$

а соответствующие равенства химических потенциалов — следующий вид:

$$\mu_{1;1}(P, T;\ x_{1;1}, x_{2;1}) = \mu_{1;2}(P, T) = \mu_{1;3}(P, T). \tag{21}$$

Легко видеть, что матрица концентраций (20) имеет дефект $\sigma=1$, причем все соотношения (7) выполняются для нее тождественно (т. е. $l=0$ и $l_1=0$). Из соотношений (21) следует, что вторая и третья аллотропные модификации первого компонента находятся между собой в моновариантном равновесии (т. е. $y_1=1$), поскольку равенство: $\mu_{12}(P, T)=\mu_{13}(P, T)$ устанавливает однозначную связь между величинами P и T, оставляя лишь одну степень свободы для произвольных изменений этих величин. В то же время общее число y степеней свободы рассматриваемой трехкомпонент-

ной трехфазной системы равно двум ($y = n - r + 2 - l - l_1 = 3 - 3 + 2 - 0 - 0 = 2$). Действительно, нетрудно убедиться из рассмотрения соотношений (21), что общее число степеней свободы y, которым обладают в соотношениях (21) все переменные P, T, x_{11} и x_{21}, равно двум. Таким образом, вся рассматриваемая трехкомпонентная трехфазная система дивариантна, но находится в моновариантном состоянии, которое связано с тем, что две из ее трех фаз (а именно, вторая и третья) находятся между собой в моновариантном равновесии, т. е. обладают лишь одной термодинамической степенью свободы ($y_1 = 1$). Моновариантное состояние всей рассматриваемой нами гетерогенной системы не тождественно в данном случае с понятием ее моновариантного равновесия, поскольку первая фаза системы, как и вся данная система в целом, находится не в моновариантном, а, как указывалось выше, в дивариантном равновесии, т. е. обладают в целом двумя термодинамическими степенями свободы ($y_2 = y = 2$).

ВЫВОДЫ

1. Исследованы идеальные равновесные многокомпонентные гетерогенные системы с немаксимальным рангом матрицы концентраций $\|x_{ij}\|$ ($i = 1,2, \ldots, n$; $j = 1,2, \ldots, r$), т. е. с дефектом σ этой матрицы, отличным от нуля. Рассмотрено распределение термодинамических степеней свободы (правило фаз) в исследуемых гетерогенных системах. Показано, что для систем с $\sigma > 0$, помимо рассмотрения общего числа термодинамических степеней свободы для всей системы в целом, имеет в ряде случаев смысл рассмотрение числа термодинамических степеней свободы для отдельных частей гетерогенной системы (подсистем).

2. В связи с этим формируются обобщенные понятия нон- и моновариантного состояний термодинамической системы как такие состояния, когда все фазы системы или же только часть этих фаз находятся между собой в нонвариантном или моновариантном равновесии (т. е. обладают числом термодинамических степеней свободы, равным 0 или 1), в то время как остальные фазы данной гетерогенной системы могут в общем случае обладать бо́льшим числом термодинамических степеней свободы.

3. Рассмотрены примеры термодинамических систем с немаксимальным рангом матрицы концентраций.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 17.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Гиббс, Термодинамические работы, ГИТТЛ, 1950.
2. Л. С. Палатник и А. И. Ландау, ДАН, **114**, 837, 1957.
3. А. В. Сторонкин, Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем, Изд-во ЛГУ, 1948.

ULTICOMPONENT HETEROGENEOUS SYSTEMS WITH A NON-MAXIMAL ORDER OF CONCENTRATION MATRIX

L. S. Palatnik **and** ***A. I. Landau*** *(Kharkov)*

Summary

It has been shown that on the basis of an analysis of multicomponent heterogeneous ystems and with the use of complete systems of thermodynamic functions a generalization an be made of the well known Gibb's inequality $r \leqslant n + 2$. Introducing the quantity $\varkappa$ epresenting the maximum of the numbers $r-n$ and 0 (i. e. $\varkappa = \max\{r-n, o\}$) the inequality aay be written as $\varkappa \leqslant 2$. The generalized Gibb's inequality has the form $\varkappa + \sigma \leqslant 2$, · being the defect in the concentration matrix $\| x_{ij}$ $(i = 1, 2, \ldots\ldots, n \leqslant j = 1, 2, \ldots r)$; ach x_{ij} represents the concentration of the i^{th} component in the j^{th} phase, n — the number of components and r the number of phases of the thermodynamic system under consideraion. For $\varkappa + \sigma = 1$ the multicomponent heterogeneous system has been shown to possess lefinite monovariant properties, whereas for $\varkappa + \sigma = 2$, definite non-variant properties. The monovariant (or non-variant) properties of the heterogeneous system for $\varkappa + \sigma = 1$ (or $\varkappa + \sigma = 2$) are due to its containing a definite group of phases in monovariant (or non-variant) equilibrium with each other; i. e., containing 1 (or 0) thermodynamic degrees of freedom for any arbitrary change in all external parameters, whereas the other phases of the system or the system in its entirety may possess a larger number of degrees of freedom. Finally, in the paper various examples of multicomponent heterogeneous systems with non-maximal order of the concentration matrix and a detailed discussion of the direct physical meaning of the generalized Gibb's inequality are presented.

МЕТОД ПАРАХОРА В ПРИМЕНЕНИИ К ИЗУЧЕНИЮ АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Л. М. Катаева

Как известно, определение структуры молекул органических соединений методом парахора основано на сравнении экспериментально определенной величины парахора $P_{\text{эксп}}$ с теоретически вычисленной по аддитивной схеме. Величина $P_{\text{эксп}}$ определяется по формуле

$$P_{\text{эксп}} = \frac{M\sigma^{1/4}}{d},$$

где M — молекулярный вес; σ — поверхностное натяжение и d — плотность вещества, измеренные при одной и той же температуре.

Что же касается теоретической величины парахора для данного вещества, то она может быть вычислена различными способами. Среди них наибольшего внимания заслуживает способ Гиблинга [1], по которому расчет теоретических величин молекулярного парахора производится, исходя не из атомных, а из групповых его значений. Этот метод более рационален, и в таком виде он нашел широкое применение для решения ряда структурных вопросов органической химии.

Следует, однако, отметить, что метод парахора может быть использован не только для определения тонких особенностей в геометрической структуре молекул органических соединений, но и при изучении их ассоциации.

Парахор является мерой молекулярного объема. Сильное межмолекулярное взаимодействие, приводящее к образованию достаточно прочных ассоциированных комплексов, не разрушаемых тепловым движением молекул, сказывается на величине молекулярного объема; следовательно, и на величине парахора данного вещества: чем сильнее ассоциация и чем плотнее при этом расположены молекулы вещества, тем меньше его молекулярный объем и парахор.

Метод парахора уже неоднократно применялся для обнаружения и даже для изучения характера ассоциации различных веществ [1—4].

Еще Сегденом было отмечено, что парахор неассоциированных веществ не чувствителен к изменению температуры, тогда как для веществ ассоциированных парахор заметно меняется с температурой. Гиблинг [1] предложил в качестве меры степени ассоциации вещества рассматривать так называемый эффект упаковки. Последний представляет собой разницу в процентах между парахором, вычисленным теоретически и определенным экспериментально. Теоретическая величина парахора вычисляется в этом случае не из обычных групповых значений, а из таких, оценка которых была произведена на основании рассмотрения парахоров веществ, находящихся в неассоциированном состоянии (например, при достаточно высокой температуре). Автор [1] именно таким образом определил целый ряд групповых значений парахора.

В настоящей работе метод парахора применен для изучения межмолекулярного взаимодействия в некоторых спиртах, аминах и их производных.

При вычислении теоретических величин парахора для веществ в неассоциированном состоянии были использованы следующие групповые значения, определенные в [1]: CH_3(C) 55,2; (C)CH_2(C) 39,8; (C)CH_2(N) 39,6; (C)CH_2(O) 39,4; —OH 39,2; CH_2= (C) 49,7; (O) CH = (C) 33,9; (C) — O — (C) 21,5; (C) NH_2 47,9; NH> 32,0; N< 13,0.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение поверхностного натяжения производилось методом наибольшего давления образования пузырьков. Константы прибора устанавливались по свежеперегнанному над натрием бензолу и проверялись по четыреххлористому углероду. Расхождения между результатами параллельных измерений поверхностного натяжения двумя капиллярами более 0,2 *эрг/см*^{2} не допускалось. Плотность веществ определялась при помощи пикнометра. Термостатирование осуществлялось с точностью ±0,03°. Точность в определении парахора составляет ±0,2—0,3%

Таблица 1

Моноэтаноламин, т. кип. 73°/10 *мм*, $n_D^{20} = 1,4539$ [5]

t, °C	20	30	40	50	60	70
σ^t	49,24	48,06	47,01	45,67	44,73	43,58
d_4^t	1,0170	1,0099	1,0017	0,9963	0,9864	0,9785

Диэтаноламин [6], т. кип, 156°/12,5 *мм*, $n_D^{20} = 1,4760$

t, °C	20	30	40	50	60	70
σ^t	—	48,71	47,86	46,90	46,06	45,15
d_4^t	1,0960	1,0906	1,0842	1,0775	1,0713	1,0646

Триэтаноламин [6], т. кип. 209°/13,5 *мм*, $n_D^{20} = 1,4840$

t, °C	20	30	40	50	60	70
σ^t	48,00	47,13	46,34	45,30	44,60	43,95
d_4^t	1,1243	1,1188	1,1134	0,1078	1,1020	1,0960

Этилендиамин [7], т. кип. 115,5°/760 *мм*, $n_D^{20} = 1,4562$

t, °C	20	30	40	50	60	70
σ^t	41,59	40,04	38,80	37,59	36,16	34,57
d_4^t	0,8972	0,8882	0,8789	0,8697	0,8603	0,8503

$CH_2 = CH — O — CH_2CH_2 — NH_2$[8], т. кип 116°/760 *мм*, $n_D^{20} = 1,4390$

t, °C	20	30	40	50	60	70
σ^t	29,88	28,86	27,78	26,52	25,39	24,23
d_4^t	0,9020	0,8923	0,8824	0,8723	0,8619	0,8516

Таблица 1 (*продолжение*)

$(CH_2=CH-O-CH_2CH_2)_2NH$ [9], т. кип. 75—76°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4579						
t, °C	20	30	40	50	60	70
σ^t	30,47	29,48	28,31	27,44	26,34	25,63
d_4^t	0,9499	0,9412	0,9322	0,9232	0,9141	0,9053
$(C_2H_5-O-CH_2CH_2)_3N$ [10], т. кип. 135/15 *мм*, $n_D^{20}=1,4338$						
t, °C	20	30	40	50	60	70
σ^t	—	26,99	26,09	25,08	24,31	23,41
d_4^t	0,9414	0,9028	0,8944	0,8860	0,8781	0,8996
$(C_3H_7-O-CH_2CH_2)_3N$, т. кип. 150°/2 *мм*, $n_D^{20}=1,4377$						
$\sigma^{20}=28,82$			$d_4^{20}=0,9014$			
$(CH_3-O-CH_2CH_2)_3N$, т. кип. 107,5°/11 *мм*, $n_D^{20}=1,4330$						
$\sigma^{20}=30,78$			$d_4^{20}=0,9474$			

Все вещества непосредственно перед измерением подвергались перегонке над натрием. В некоторых случаях перегонке предшествовала обработка металлическим натрием. Чистота вещества контролировалась совпадением экспериментально определенных констант с литературными данными, а также по величинам молекулярных рефракций.

Результаты измерений представлены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для того чтобы судить о наличии или отсутствии ассоциации молекул исследуемых веществ, было проведено сравнение экспериментально определенных величин парахора с величиной $P_{\text{теор.}}$, вычисленной по групповым значениям [1] в предположении отсутствия ассоциации. Результаты такого сравнения для моно-, ди- и триэтаноламина приведены в табл. 2.

По величинам эффекта упаковки x видно, что все три этаноламина сильно ассоциированы, причем моноэтаноламин в несколько меньшей степени, чем два остальных. Причиной ассоциации, по-видимому, является образование водородных связей типа O — H ...O, N — H ... O, а также N — H ... N.

При повышении температуры от 20 до 70°С степень ассоциации триэтаноламина практически остается постоянной, а у ди- и особенно у моноэтаноламина заметно изменяется (в последнем случае на 0,7%). Это связано, вероятно, с тем, что часть менее прочных по сравнению с O—H... O свя-

Таблица 2

t°,C	20	30	40	50	60	70
Этаноламин, $P_{теор} = 166,3$						
$P_{эксп}$	159,1	159,3	159,7	159,4	160,2	160,4
x, %	4,3	4,2	4,0	4,1	3,7	3,6
Диэтаноламин, $P_{теор} = 269,0$						
$P_{эксп}$	—	254,4	254,8	255,1	255,4	255,7
x, %	—	5,4	5,3	5,2	5,1	4,9
Триэтаноламин, $P_{теор} = 368,8$						
$P_{эксп}$	349,3	349,4	349,6	349,4	349,8	350,5
x, %	5,3	5,3	5,2	5,3	5,1	5,0

зей N — H ... O и N — H ... N способна разрушаться даже при сравнительно слабом термическом воздействии на вещество. Так как в случае триэтаноламина ассоциация обусловлена образованием межмолекулярных водородных связей O — H ... O, а связи N — H... O и N — H... N отсутствуют, то поэтому эффект упаковки и остается постоянным в исследуемом интервале температур.

Отметим, что ассоциация моноэтаноламина исследовалась еще ранее по спектрам комбинационного рассеяния света [11] и инфракрасным спектрам в растворе четыреххлористого углерода [12]. Было показано, что моноэтаноламин ассоциирован за счет образования межмолекулярных водородных связей как в жидком состоянии, так и в растворе четыреххлористого углерода при концентрациях, больших чем 0,1 *M*. Таким образом, данные метода парахора в отношении моноэтаноламина находятся в соответствии с данными оптических методов исследования.

Таблица 3

Вещество	$P_{теор}$	$P_{эксп}$	x, %
$(CH — O — CH_2CH_2)_3N$	475,5	475,5	0,0
$(C_2H_5 — O — CH_2CH_2)_3N$	592,8	589,7	0,5
$(C_3H_7 — O — CH_2CH_2)_3N$	711,6	707,9	0,5

При переходе к эфирам этаноламинов следует ожидать, что не все они могут быть ассоциированы. Так, в полных эфирах триэтаноламина исключена возможность образования водородных С-связей и экспериментальные данные действительно показывают (табл. 3) отсутствие ассоциации молекул у β, β′, β″-триметокси-, -триэтокси-, -трипропокситриэтиламина.

В случае эфиров моно- и диэтаноламина имеется возможность образования как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей, например, такого типа:

```
      CH2                      CH2     CH2
      ‖                        ‖       ‖
      CH                       CH      CH
      |                        |       |
      O                        O       O
     / \                      / \     / \
  CH2   H                  CH2   H     CH3
  |     |                  |     |     |
  CH2— NH                  CH2—  N  —  CH3
     (а)                        (б)
```

```
     CH2                CH2
     ||                 ||
     CH                 CH
     |            H     |                  H...
     |           / \    |                 /
---O — CH2CH2N       O — CH2CH2N
                 \ /                      \
                  H                        H...
                        (в)
```

```
         CH = CH2
        /
   ...O
        \
         CH2 — CH2          CH = CH2
                  \        /
                   N — H...O
                  /        \
         CH2 — CH2          CH2 — CH2
        /                            \
   ...O                               N — H...
        \                            /
         CH = CH2           CH2 — CH2
                           /
                      ...O
                           \
                            CH = CH2
                        (г)
```

Обратимся к экспериментальным данным по парахорам исследованных нами виниловых эфиров этаноламинов. В табл. 4 экспериментально определенные величины парахоров сравниваются с теоретически вычисленными по групповым значениям Гиблинга в предположении отсутствия ассоциации и без учета замыкания пятичленных колец, которое сопровождает образование внутримолекулярной водородной связи.

Таблица 4

$t°$,C	20	30	40	50	60	70
$CH_2 = CH — O — CH_2CH_2NH_2$, $P_{теор} = 232{,}5$						
$P_{эксп}$	225,8	226,3	226,6	226,6	226,9	226,9
x, %	2,9	2,7	2,5	2,5	2,4	2,4
$(CH_2 = CH — O — CH_2CH_2)_2NH$, $P_{теор} = 401{,}8$						
$P_{эксп}$	338,8	388,2	389,0	389,7	389,6	390,7
x, %	3,2	3,1	3,2	3,0	3,0	2,7

Расхождение (x, %) между $P_{теор}$ и $P_{эксп}$, которое имеет место для обоих эфиров, указывает, что предположение об отсутствии водородных связей у них является неверным. Таким образом, теперь возникает вопрос, какие водородные связи имеются — межмолекулярные или внутримолекулярные?

Пользуясь одним только методом парахора, решить данный вопрос трудно. Однако попытка в этом направлении может быть сделана.

Если в виниловых эфирах моно- и диэтаноламина имеет место образование внутримолекулярной водородной связи по типу (а) и (б), то замыкание пятичленных колец несомненно скажется на величине молекулярного объема вещества, а следовательно, и на величине его парахора. Задача сводится к тому, чтобы при вычислении $P_{теор.}$ можно было бы учесть влияние замыкания пятичленного кольца, имеющего место при образовании внутримолекулярной водородной связи, на величину парахора эфира.

Для того чтобы определить величину поправки на замыкание пятичленного кольца при образовании водородной связи, используем данные Сиджвика и Бейлиса [13] по парахорам *o*-замещенных фенола, в которых имеет место образование внутримолекулярной водородной связи:

O, H, O, C, H — $P_{эксп}=268{,}0$ — $P_{выч}=279{,}0$

Расхождение 11,0

O, H, O, C, OCH_3 — $P_{эксп}=322{,}1$ — $P_{выч}=333{,}6$

Расхождение 11,5

Здесь расхождение между $P_{эксп}$ и $P_{выч}$ относится всецело за счет замыкания шестичленного кольца, являющегося следствием образования внутримолекулярной водородной связи. Таким образом, среднее расхождение — 11,2 можно рассматривать как поправку на замыкание шестичленного кольца при образовании водородной связи.

В случае циклопарафинов кольцевая поправка для шестичленного кольца составляет — 10,7 ед., а для пятичленного — в два раза меньше — 5,4 ед. [1]. Проводя аналогию, поправку на пятичленное кольцо при образовании внутримолекулярной водородной связи в нашем случае следует взять в два раза меньшую, чем для шестичленного кольца. Итак, величина поправки к парахору на замыкание за счет водородной связи пятичленного кольца равна — 5,6 ед.

Если теперь с учетом этой поправки для виниловых эфиров моно- и диэтаноламина вычислить $P_{теор}$ в предположении конфигурации (а) и соответственно (б), то при сравнении с экспериментальными данными получается следующая картина (табл. 5):

Таблица 5

t°,C	20	30	40	50	60	70
Виниловый эфир моноэтаноламина. $P_{теор}=226{,}9$. Конфигурация (а)						
$P_{эксп}$	225,8	226,3	226,6	226,6	226,9	226,9
x, %	0,5	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0
Дивиниловый эфир диэтаноламина. $P_{теор}=390{,}5$. Конфигурация (б)						
$P_{эксп}$	388,8	389,2	389,0	389,7	389,6	390,7
x, %	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,0

Совпадение в пределах ошибки опыта $P_{теор}$ и $P_{эксп}$ указывает на то, что в жидком состоянии у виниловых эфиров моно- и диэтаноламина имеет место образование внутримолекулярных водородных связей. Аналогичное заключение было сделано в отношении указанных эфиров М. Ф. Шостаковским, М. И. Батуевым, И. А. Чекулаевой и А. Д. Матвеевой [11], на основании криоскопических измерений молекулярных весов их в бензольном растворе и спектров комбинационного рассеяния света.

Таким образом, несмотря на приблизительный характер поправки в парахоре на замыкание кольца при образовании внутримолекулярной водородной связи оказалось возможным получить результат, подтверждаемый данными других методов исследования.

Если, принимая во внимание величину выведенной нами поправки, вычислить парахор моно- и диэтаноламина в предположении наличия

у них внутримолекулярной водородной связи соответственно следующим структурам:

```
CH2 — CH2                                  H       H
 |      |                                  |       |
 |      |    Pтеор = 160,7   и             |       |     Pтеор = 257,8,
 O     NH2                                 O       O
  \   /                                   / \     / \
    H                                  CH2   H       CH2
                                        |    |        |
                                       CH2 — N   —   CH2
```

то оказывается, что в этом случае, в отличие от виниловых эфиров, $P_{теор}$ не совпадает с $P_{эксп}$. Так, например, расхождение между $P_{эксп}$ и $P_{теор}$ для моноэтаноламина составляет 1,0% (20° С), а для диэтаноламина 1,3% (30° С). Следовательно, в отношении моно- и диэтаноламина остается в силе прежнее заключение об ассоциации их за счет межмолекулярных водородных связей.

Далее представлялось интересным методом парахора дать сравнительную характеристику степени ассоциации следующих веществ: *н*-пропилового спирта, *н*-пропиламина, моноэтаноламина, этилендиамина и этиленгликоля. Данные по плотности и поверхностному натяжению для *н*-пропилового спирта и *н*-пропиламина взяты [14], а для этиленгликоля [15]. Сравнение экспериментально определенных величин парахора с теоретически вычисленными в предположении отсутствия ассоциации дается в табл. 6.

Таблица 6

t°, С	10	20	30	45	60	70
$CH_3 — CH_2 — CH_2 — NH_2$. $P_{теор} = 181,3$						
$P_{эксп}$	178,9	178,9	179,0	179,8	—	—
x, %	1,3	1,3	1,3	0,8	—	—
$CH_3 — CH_2 — CH_2OH$. $P_{теор} = 173,8$						
$P_{эксп}$	165,1	—	165,1	165,0	—	164,4
x, %	5,0	—	5,0	5,1	—	5,4
$H_2NCH_2 — CH_2 — NH_2$. $P_{теор} = 175,2$						
$P_{эксп}$	170,1	170,2	170,6	171,1	171,3	171,4
x, %	2,9	2,8	2,6	2,3	2,2	2,1
$HO — CH_2 — CH_2 — OH$. $P_{теор} = 157,4$						
$P_{эксп}$	147,0	147,3	147,6	147,9	148,2	148,5
x, %	6,6	6,4	6,2	6,0	5,8	5,6

Менее всего из рассматриваемой группы веществ ассоциирован *н*-пропиламин. Ассоциация имеет место здесь за счет дипольного взаимодействия, а также за счет образования водородных связей N — H...N.

С увеличением числа аминогрупп в молекуле возрастает и степень ассоциации (табл. 6). При замене аминогруппы на гидроксильную группу также наблюдается увеличение степени ассоциации. Так, при замене только одной аминогруппы в молекуле этилендиамина на гидроксильную группу эффект упаковки увеличивается на 1,5% (табл. 2 и 6) моноэтаноламин. Если же обе аминогруппы в молекуле этилендиамина заменить гидроксильными группами, то при этом эффект упаковки увеличивается уже примерно на 3,5% (ср. этилендиамин и этиленгликоль).

Таким образом наличие $—NH_2$ или —OH групп ведет к ассоциации вещества, причем в последнем случае она будет более сильной (табл. 6).

В заключение автор приносит глубокую благодарность за обсуждение результатов работы Б. А. Арбузову, а также М. Ф. Шостаковскому и Н. А. Чекулаевой, любезно представившим для исследования виниловые эфиры моно- и диэтаноламина.

ВЫВОДЫ

1. Измерены плотность и поверхностное натяжение этилендиамина, моно-, ди-, триэтаноламина, винилового эфира моноэтаноламина, дивинилового эфира диэтаноламина, β, β', β''-триэтокситриэтиламина при 20, 30, 40, 50, 60 и 70° С, а также β, β', β''-триметокси- и -трипропокситриэтиламина при 20° С.

2. Методом парахора изучена ассоциация перечисленных выше веществ и *н*-пропиламина, *н*-пропилового спирта и этиленгликоля, данные по поверхностному натяжению и плотности для которых взяты из литературы. Показано, что моно-, ди- и триэтаноламин ассоциированы в значительной степени. Полные эфиры триэтаноламина мономерны. На примере этаноламина, *н*-пропиламина, *н*-пропилового спирта, этилендиамина и этиленгликоля показано, что степень ассоциации возрастает с увеличением числа аминогрупп в молекуле и особенно при замене их на гидроксильные группы.

3. Используя выведенную поправку в парахоре на замыкание пятичленного кольца при образовании внутримолекулярной водородной связи, сделано заключение о наличии внутримолекулярной водородной связи в молекулах виниловых эфиров моно- и диэтаноламина, что находится в соответствии с данными других методов исследования.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
26.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. T. W. Gibling, Journ. Chem. Soc., 661, 1942, 146, 1943.
2. Б. А. Арбузов, и В. С. Виноградов, ДАН, 55, 31, 1947; Изв. АН СССР, ОХН, 617, 1947.
3. Б. А. Арбузов и Л. М. Катаева, Учен. зап. Казанск. ун-та, 113, кн. 8, 1953.
4. Л. М. Катаева, Учен. зап. Казанск. ун-та, 116, кн. 1, 1956.
5. J. B. Matthews, J. F. Summer, E. A. Moelwyn-Hughes, Trans. Farad. Soc., 46, 797, 1950.
6. Словарь органич. соединений, т. 1, стр. 828, т. III, стр. 843, ИИЛ, 1949.
7. K. Kraut, O. Rhoussopoulos, F. Meyer, Ann. 212, 255, 1882.
8. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Чекулаева и Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 328, 1951.
9. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 111, 1954.
10. H. H. Richmond, G. F. Wright, Journ. Amer. Chem. Soc., 67, 2272, 1945.
11. М. Ф. Шостаковский, М. Н. Батуев, Н. А. Чекулаева и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 544, 1955.
12. Ernst D. Bergmann, E. Gil-Av, S. Pinchas, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 68, 1953.
13. N. Z. Sidgwick, N. S. Bayliss, Journ. Chem. Soc., 2027, 1930.
14. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. 5, стр. 160, 161; т. 10, стр. 27, Москва, ОНТИ, 1936.
15. A. F. Gallangher, H. Hibbert, Journ. Amer. Chem., Soc., 59, 2514, 1937.

THE APPLICATION OF THE PARACHOR METHOD TO THE STUDY OF THE ASSOCIATION OF MOLECULES OF SOME ORGANIC SUBSTANCES

L. M. Kataeva (Kazan)

Summary

The density and surface tension of ethylene diamine mono-, di- and triethanolamine, vinyl monoethanolamine ether, divinyl diethanolamine ether, and β, β′,β′′-triethoxytriethylamine have been determined at 20, 30, 40, 50, 60 and 70° C and of β, β′, β″-trimethoxy-and tripropoxytriethylamine at 20° C.

With the aid of the parachor method the association of the aforementioned compounds has been studied as well as of *n*-propylamine, *n*-propyl alcohol and ethylene glycol for which published data on the surface tension and the density were used. It was shown that mono-, di- and triethanolamines are associated to a considerable degree. The total ethers of triethanolamine are monomeric. As exemplified by ethanolamine, *n*-propylamine, *n*-propyl alcohol, ethylene diamine and ethylene glycol it was shown that the degree of association increases with the number of amino groups in the molecule and especially on their substitution by hydroxyl groups.

Using a correction derived for the parachor for the closing of the five-membered ring on formation of hydrogen bonds, it has been inferred that intramolecular hydrogen bonding exists in the molecules of the vinyl ethers of mono- and diethanolamine, which is in accord with the results obtained by other methods of investigation.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА НИЖНИЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ПРЕДЕЛ СРЫВА ПЛАМЕНИ В ПОТОКЕ

М. А. Пешкин

Нижняя концентрационная граница срыва пламени в потоке при увеличении давления, как известно, сдвигается в сторону более бедных смесей. Это явление может быть объяснено из элементарных представлений тепловой теории распространения пламени, подобно другим зависимостям на границах срыва [1].

Существование стабильного турбулентного фронта пламени возможно только в том случае, если тепло, выделяющееся у основания фронта — в точках поджигания — и передающееся в непосредственно прилегающую к нему свежую смесь, будет достаточно для ее поджигания.

Количество тепла, передающегося от продуктов сгорания в вихревой зоне в свежую смесь, пропорционально разности температур и коэффициенту теплопередачи

$$Q = \mathrm{const}_1 \Delta T k, \tag{1}$$

где Q — количество передающегося тепла; ΔT — разность температуры продуктов сгорания и свежей смеси; k — коэффициент теплопередачи.

Разность температур между продуктами сгорания и свежей смесью или повышение температуры смеси при сгорании всего топлива может быть выражена следующим образом:

$$\Delta T = \frac{H_u}{C_p(1 + \alpha L_0)}, \tag{2}$$

где H_u — теплотворная способность топлива, C_p — теплоемкость смеси, α — коэффициент избытка воздуха горючей смеси, L_0 — теоретически необходимое количество воздуха для сгорания килограмма топлива.

Если пренебречь весом топлива в смеси и отнести теплотворную способность топлива к одному килограмму воздуха, то выражение для разности температур может быть записано в виде

$$\Delta T = \frac{H_u}{C_p \alpha L_0}. \tag{2'}$$

Зависимость коэффициента теплопередачи от различных факторов обычно выражается в критериальной форме и для различных видов процесса может быть представлена в виде [2].

$$\mathrm{Nu} = \mathrm{const}_2 \mathrm{Re}^n \mathrm{Pr}^m, \tag{3}$$

где Nu, Re и Pr — соответственно критерии Нуссельта, Рейнольдса и Прандтля, а n и m — постоянные отвлеченные числа.

Раскрытие критериального уравнения теплопередачи (3) позволяет записать следующую зависимость коэффициента теплопередачи от давления при постоянстве прочих факторов

$$k = \mathrm{const}_3 P^n, \tag{4}$$

где P — абсолютное давление в горючей смеси.

Подставляя выражения (2') и (4) в уравнение (1), получим зависимость количества передаваемого в свежую смесь тепла от давления и коэффициента избытка воздуха

$$Q = \mathrm{const}_4 \frac{P^n}{\alpha}. \tag{5}$$

При обеднении смеси и увеличении α вследствие падения температуры продуктов сгорания количество тепла, передающегося в свежую смесь, уменьшается; когда эта величина достигнет определенного минимума, дальнейшее поджигание свежей смеси становится невозможным, и происходит срыв пламени

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^n. \tag{6}$$

Опубликованные результаты экспериментальных исследований показывают, что изменение концентрационной границы срыва пламени при изменении давления может быть описано уравнением типа (6), причем указывается различное значение показателя степени n : $n = 0{,}8$ [3], $n = 0{,}95$ [4]. Следует полагать, что некоторое различие значений показателя n в уравнении(6)объясняется конструктивными особенностями исследовавшихся горелок и камер, которые могут сказаться на форме вихревой зоны, характере движения в ней продуктов сгорания и характере движения свежей смеси вблизи фронта пламени.

Интересно отметить, что в экспериментальных зависимостях теплопередачи при турбулентном режиме течения воздуха в трубе и у плоской стенки, выраженных в критериальной форме (3), показатель степени $n = 0{,}8$. При поперечном обтекании труб $n = 0{,}6$.

Подобное совпадение зависимостей для теплопередачи и предела срыва пламени от давления нельзя считать случайным, а следует объяснить физическим сходством процессов, определяющих явление.

На основании изложенного выше можно отметить, что экспериментально наблюдаемое при увеличении давления расширение нижнего предела устойчивого горения в камерах газотурбинных и воздушнореактивных двигателей может быть объяснено из элементарных представлений теплового механизма поджигания свежей смеси продуктами сгорания, а закономерность этого явления следует искать в виде уравнения (6).

Поступила
17.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Хитрин, Физика горения и взрыва, Изд-во МГУ, 1951.
2. М. А. Михеев, Основы теплопередачи, Госэнергоиздат, 1956.
3. I. P. Longwell, M. A. Weis, Jet Propulsion, № 9, 1956.
4. E. A. De Zubay, Aero Digest, 1950, стр. 61, 54—56, 102—104.

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ФАЗАМИ

(Ответ на статью Ф. С. Куликова)

Е. Я. Миндович

Ф. С. Куликов в дисскуссионном выступлении [1] по поводу наших статей [2, 3] оспаривает правильность выводов, сделанных нами на основе анализа некоторого частного случая распределения вещества — пикриновой кислоты — между двумя несмешивающимися жидкостями, водой и нитробензолом.

Разберем это критические замечания по пунктам. Автор считает важнейшим положением в распределении вещества закон Бертло, причем приводит следующую его формулировку:... «Коэффициент распределения изменяется с концентрацией; он изменяется последовательно и непрерывно». Поэтому автор считает, что мы, доказывая зависимость величины коэффициента распределения K' от исходной концентрации вещества — пикриновой кислоты, — подтвердили закон Бертло, а не показали ограниченности его применения. По нашему мнению, критик сделал здесь по крайней мере две ошибки.

Во-первых, очень трудно согласиться с его мнением, будто бы закон Бертло является теоретической опорой для истолкования явления распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Если на практике исключительно редко встречаются такие системы, к которым можно было бы применить этот закон, то вряд ли можно утверждать, что закон Бертло является важнейшим положением современной теории распределения. Во-вторых, согласно самому выводу закона Бертло и общепринятому мнению, закон этот имеет прямо противоположную формулировку цитируемой Ф. С. Куликовым.

Так, Нернст указывает: «В состоянии равновесия распределения вещества между двумя фазами, при данной температуре соотношение концентрации в обеих фазах является величиной, не зависимой от общей концентрации вещества; другими словами, вещество должно иметь свой постоянный коэффициент распределения» [4]. Такой же формулировки придерживается Нернст и в ряде других трудов, посвященных вопросу распределения [5—7]. Гендриксон [8], на труд которого ссылается Ф. С. Куликов, формулирует закон Бертло — Юнгфлейша следующим образом: «При встряхивании данного вещества с двумя несмешивающимися жидкостями оно распределяется таким образом, что соотношение концентрации в первой и во второй фазах является величиной постоянной».

Далее, А. А. Яковкин указывает на факт, что Бертло и Юнгфлейш экспериментально доказали, что распределение вещества между двумя жидкими фазами соответствует явлению абсорбции газа в жидкости; причем во всех случаях коэффициент распределения является величиной постоянной [9]. В другом труде А. А. Яковкин [10] опровергает применимость закона Бертло даже к самым простым системам (распределение йода между водой и сероуглеродом), которые исследовались Бертло и Юнгфлейшом и послужили доказательством правильности выведенного ими закона [11]. В той же работе А. А. Яковкин проводит расчеты диссоциации, используя данные распределения, опережающие на целый год публикацию Гендриксона, на которую ссылается Ф. С. Куликов.

Таким образом, приведенная нами формулировка закона Бертло — Юнгфлейша является общепринятой и единственно правильной. Рассмотрим вывод закона Бертло и Юнгфлейшом из уравнения Генри. В случае полной идеальности системы в состоянии равновесия распределения каждая из жидких фаз находится в равновесии с газовой фазой, т. е. $c_1 = k_1P$; $c_2 = k_2P$. Объединяя, получаем $c_1/c_2 = k_1/k_2 = K'$, где K' должно быть величиной при данной температуре постоянной, поскольку k_1k_2 тоже постоянные. Таким образом, выведенный закон Бертло — Юнгфлейша находит применение лишь в тех случаях, когда к системе можно применить закон Генри. Следовательно, закон Бертло — Юнгфлейша описывает поведение только идеальных систем, в которых нет взаимодействия между молекулами растворяемого вещества и растворителя.

Если бы Бертло и Юнгфлейш придали своему закону формулировку по Ф. С. Куликову, тогда отсутствие постоянства величины K' находилось бы в противоречии с методом обоснования этого закона.

Как известно, Бертло и Юнгфлейш в своих последующих трудах стремились доказать, что величина K' равняется соотношению растворимостей вещества в жидкостях, образующих фазы, между которыми вещество распределяется. Эти поиски опять подтверждают тот факт, что они считали K' величиной постоянной, которая не должна зависеть от исходной концентрации вещества. Причина, по которой Бертло не удалось найти прямой связи между коэффициентом распределения и растворимостью, была впоследствии выяснена рядом авторов [9, 12, 13].

Можно тут привести еще один довод логического порядка. Если бы Бертло и Юнгфлейш действительно придавали своему закону формулировку по Ф. С. Куликову, заранее принимая, что K' зависит от концентрации, тогда спрашивается: какой смысл имело бы введение уравнения $K' = c_1/c_2$? Что можно вычислить по такому уравнению, в котором все величины переменные? С другой стороны, существуют системы, для которых K' — величина постоянная. Но и в этом случае нельзя применить формулировки по Ф. С. Куликову, так как K' не зависит от концентрации.

Наши опыты показали, что эта величина для исследуемой нами системы пикриновая кислота — вода — нитробензол не является характеристикой распределения. На этом основании мы ее назвали «кажущимся коэффициентом» распределения K' в отличие от истинного коэффициента распределения, рассчитанного по уравнению Шилова ($K = c_1^n/c_2$). Ф. С. Куликов возражает против такого различия между этими величинами, считая, что мы принимаем рассчитанную величину K за истинную лишь потому, что она вычислена нами, и предлагает даже назвать ее фамилией одного из нас. К сожалению, автор забывает, что критерий «истинности», под которой мы в данном случае понимаем независимость коэффициента распределения от исходной концентрации вещества, сводится не к наименованию величины фамилией того или другого автора, но к его теоретическому смыслу, благодаря которому мы можем предвидеть распределение вещества.

Для доказательства возьмем следующий пример. При исследовании распределения данного вещества в определенных жидкостях найдена величина коэффициента распределения K, рассчитанная по уравнению $K = c_1^n/c_2$; для простоты принимаем, что в данном случае $n = 1$. Тогда, если известна исходная концентрации вещества c, можно рассчитать соответствующие равновесные концентрации c_1 и c_2 в обеих фазах после распределения:

$$K = \frac{c_1}{c_2} \tag{1}$$

и

$$c = c_1 + c_2, \tag{2}$$

подставляя (2) в (1), получаем

$$c_2 = \frac{c}{K+1} \quad \text{или} \quad c_1 = \frac{cK}{K+1}.$$

Если бы величина коэффициента распределения была зависимой от исходной концентрации c, тогда такой теоретический расчет невозможен.

Ф. С. Куликов утверждает, что наша ошибка состоит в том, что мы считаем вычисленный нами коэффициент «истинным», а коэффициент по Бертло «кажущимся». По его мнению если величина взята прямо из опыта, то она является «истинной», хотя характеризует только распределение вещества при данной концентрации и меняется с переходом в область других концентраций.

Ф. С. Куликов считает, что нужно только показать, что коэффициент распределения меняется с концентрацией, но ставить вопрос о том, как он изменяется — недопустимо, так как это и есть, по Ф. С. Куликову, проявление «произвола» исследователя.

Дальнейшим недостатком нашего труда Ф. С. Куликов считает слишком, по его мнению, узкий диапазон исследованных концентраций пикриновой кислоты. В связи с этим он оспаривает правильность наших выводов. Наши исследования велись в диапазоне концентрации, начиная с 6 *ммоль/л*, вплоть до насыщенного раствора пикриновой кислоты в водной фазе. Дальнейшее увеличение концентрации, предлагаемое Ф. С. Куликовым, будет вызывать в первую очередь увеличение равновесной концентрации в фазе нитробензола и не должно изменить существенным образом общей картины явления, как это можно предвидеть хотя бы на основе анализа рис. 2, приведенного в нашем труде [3].

Как известно, по мере увеличения исходной концентрации, распределение имеет все более молекулярный характер. В исследуемом нами диапазоне концентрации распределяются не только молекулы пикриновой кислоты, но и продукты ее электролитической диссоциации. Таким образом, в этом диапазоне механизм распределения пикриновой кислоты имеет сложный характер.

Совершенно непонятным является утверждение автора, будто бы рассчитанная нами по уравнению Шилова величина показателя степени n при дальнейшем увеличении концентрации должна уменьшаться, достигая в пределе $n = 1$

Предположим, что при 20° С в состоянии равновесия распределения в системе твердая фаза — пикриновая кислота, фазы жидкие — насыщенные растворы пикриновой кислоты в воде и нитробензоле, концентрация в обеих жидких фазах точно равняется растворимости пикриновой кислоты в этих отдельно взятых жидкостях. В связи с этим принимаем для водной фазы $c_1 = 0{,}0535$ *моль/л*, для фазы нитробензола $c_2 = 2{,}055$ *моль/л*.

Используя уравнение $K = c_1^n / c_2$, можно рассчитать величину n, поскольку, согласно нашим данным [2], $K = 1{,}068 \cdot 10^{-4}$. Рассчитанная таким образом величина n равняется 3,376. Хотя она и не равна точно величине $n = 2{,}52$, найденной нами для исследуемого диапазона концентрации, но во всяком случае не уменьшается до 1, по мере роста концентрации, вопреки утверждению Ф. С. Куликова. Расхождение между ранее найденным показателем степени и рассчитанным теперь объясняется произвольным допущением, что растворимость в обеих жидкостях в отдельности равняется растворимости в случае, когда жидкости образуют соприкасающиеся фазы [9]. Если учесть это обстоятельство, то можно предположить, что n остается постоянным и в диапазоне бóльших концентраций.

Неизбежность существования одной величины K и n для всего диапазона концентрации непосредственно вытекает из анализа уравнения Шилова, приведенного в логарифмической форме:

$$\lg K = n \lg c_1 - \lg c_2, \text{ где величины } K \text{ и } n \text{ постоянные.}$$

Ф. С. Куликов считает, что им была достаточно ясно показана неприменимость предложенного нами уравнения $K = k_1 e^{-\psi/RT}$, определяющего зависимость коэффициента распределения K от температуры, которое мы вывели, применяя закон распределения Больцмана. Со своей стороны, Ф. С. Куликов предлагает следующее уравнение: $\psi_2 - \psi_1 = RT \ln \frac{c_1}{c_2}$, где $\psi_2 - \psi_1$ — разница свободных энергий вещества в соприкасающихся фазах, c_1, c_2 — равновесные концентрации вещества в обеих фазах в состоянии равновесия распределения. Используя наши данные, автор вычисляет, что для самой низкой применяемой нами исходной концентрации пикриновой кислоты $\psi_2 - \psi_1$ равно — 27 *кал/моль* (проверка расчетов показывает, что должно быть — 23,7 *кал/моль*), а для самой высокой концентрации $\psi_2 - \psi_1$ равно — 992 *ккал/моль*. Ф. С. Куликов утверждает, что разница свободных энергий зависит от концентрации и определяется соотношением c_1/c_2. По нашему мнению, это уравнение не выдерживает критики. Во-первых очень маловероятным является столь сильное влияние концентрации на разницу свободных энергий вещества, или, по нашему определению, на изменение потенциальной энергии 1 моля вещества (пикриновой кислоты) при переходе из одной фазы в другую. Используя данные Ф. С. Куликова, можно показать, что эта разница увеличивается приблизительно в 42 раза в исследуемом нами диапазоне концентрации. Если провести вычисления для предельных концентраций, т. е. для распределения в случае насыщения, то, используя данные растворимости для пикриновой кислоты, получаем $\psi_2 - \psi_1 =$ = — 2123 *кал/моль*.

Таким образом, несмотря на то, что исходная концентрация в данном случае приблизительно в 40 раз больше верхнего предела диапазона концентраций, применяемых в наших исследованиях, $\psi_2 - \psi_1$ увеличивается всего только в два раза. Этот факт опять подтверждает высказанное нами прежде предположение, что исследуемый нами диапазон концентрации является самым интересным с точки зрения вопроса распределения пикриновой кислоты между водой и нитробензолом. Анализ формулы Ф. С. Куликова показывает, что при определенной величине исходной концентрации вещества возможен случай, когда $c_1 = c_2$, или $c_1/c_2 = 1$, т. е. когда равновесные концентрации в обеих фазах одинаковы. Тогда расчет по уравнению, предложенному Ф. С. Куликову, дает $\psi_2 - \psi_1 = 0$, или $\psi_2 = \psi_1$, т. е. переход молекул из одной фазы в другую не вызывает изменения ее потенциальной или свободной энергии. Такого рода предположение не выдерживает критики, если учесть всю сложность процессов десольватации, сольватации, изменения молекулярного веса, диссоциации, связанных с переходом вещества из одной жидкой фазы в другую. Этот факт является еще одним доказательством неприменимости уравнения Ф. С. Куликова. Функция $\psi_2 - \psi_1 = RT \ln \frac{c_1}{c_2}$ имеет в пункте $c_1 = c_2$ точку перегиба. Следовательно, для всех исходных концентраций, для которых соотношение равновесных концентраций $\frac{c_1}{c_2} < 1$, $(\psi_2 - \psi_1)$ — величина отрицательная, для $\frac{c_1}{c_2} = 1$, $(\psi_2 - \psi_1) = 0$, а для $\frac{c_1}{c_2} > 1$, $(\psi_2 - \psi_1)$ — величина положительная.

Анализ предложенной Ф. С. Куликовым формулы показывает, что ее можно применить только к идеальным системам, так как ее вывод был проведен при допущении подчиненности системы законам идеальных систем. Всякая попытка применения этой формулы к реальным системам неизбежно должна окончиться неудачей. Следовательно, и величины, рассчитанные на основе этой формулы, не являются достоверными, если имеем дело с реальной системой. Ввиду того что данные расчетов Ф. С. Куликова касаются не реальных, а идеальных систем, то и полученные им величины ни в коем случае нельзя назвать «действительными».

Если автор, на основе расхождений между своими расчетными величинами и полу-

ченными нами, делает вывод о «неприменимости» закона распределения Больцмана к данной области явлений, то это, конечно, звучит очень неубедительно. По нашему мнению, здесь нужны другие доводы, которые наглядно и убедительно показали бы, что формулы выведенные с допущением идеальности системы, более пригодны для описания явления распределения в реальных системах, чем наша формула, в основу которой лег закон распределения вещества в силовом поле описываемый теоремой Больцмана.

Суммируя изложенное, можно сказать, что между нашей формулой и формулой Ф. С. Куликова существует такая же разница, как между правильной и ошибочной теориями. Не всякая теория является научной и правильной, но только такая, которая дает правильное, хотя бы иногда только приближенное, отражение самого явления. К кругу таких теорий мы причисляем формулу распределения, выведенную нами для данного частного случая распределения пикриновой кислоты между водой и нитробензолом.

Политехнический институт
Гданск, Польша

Поступила
29.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. С. Куликов, Журн. физ. химии, 28, 2232, 1954.
2. С. В. Горбачев и Е. Я. Миндович, Журн. физ. химии, 27, 1837, 1953.
3. С. В. Горбачев и Е. Я. Миндович, Журн. физ. химии, 27, 1842, 1953.
4. W. Nernst, Zs. Phys. Chem., 8, 110, 1891.
5. W. Nernst, Zs. Phys. Chem., 6, 35, 1890.
6. W. Nernst, Zs. Phys. Chem., 9, 139, 1893.
7. W. Nernst, Zs. Phys. Chem., 13, 531, 1894.
8. W. S. Hendrikson, Zs. Anorg. Chem., 13, 73, 1897.
9. А. А. Яковкин, Zs. Phys. Chem., 18, 585, 1895.
10. А. А. Яковкин, Zs. Phys. Chem., 20, 19, 1896.
11. M. Berthelot u. Jungfleisch, Ann. Chim. et Phys., (4) 26, 400, 1872.
12. В. К. Першке, ЖРФ-ХО, 58, 495, 1926.
13. Н. А. Шилов и Л. Лепинь, Вестн. Ломоносовского физ.-химич. общества, 1, 11, 1920.

ОТ РЕДАКЦИИ

В течение последнего времени между С. В. Маркевичем, с одной стороны, и М. И. Павлюченко — с другой, велась дискуссия по поводу одного уравнения кинетики реакций разложения твердых веществ.

Предметом разногласия был в основном вопрос, в какой мере уравнение, которым пользовался, Павлюченко, совпадает с уравнением Бредли, Кольвина и Юма.

Поскольку авторы не обсуждали каких-либо новых идей, редакция считает целесообразным закончить дискуссию публикацией двух следующих писем спорящих сторон, в которых они кратко резюмируют свои взгляды по предмету спора и замечаний, сделанных А. Д. Мышкисом о математической стороне вопроса. «Опечатки», упомянутые М. М. Павлюченко, не были им исправлены в корректуре, текст которой соответствует оригиналу.

ЕЩЕ РАЗ ПО ПОВОДУ ОДНОГО УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

С. В. Маркевич

В [1] мы опубликовали замечания по поводу уравнения кинетики реакций твердых веществ, предложенного М. М. Павлюченко [2], и показали, что это уравнение является ни чем иным, как уравнением Бредли, Кольвина и Юма [3], опубликованным последними за 23 года до М. М. Павлюченко.

Отличия состоят в том, что М. М. Павлюченко применяет несколько другие обозначения, как это видно из приводимых формул:

по Бредли, Кольвину и Юму

$$V_{t_2} = 2Aun_0\left\{t_2 + \frac{e^{-kt}-1}{k}\right\}, \tag{1}$$

по Павлюченко

$$V = \sigma un_0\left\{t + \frac{e^{-\varphi t}}{\varphi} - 1\right\}, \tag{2}$$

где $2A = \sigma$ и $k = \varphi$, а так же в том, что для конечной части кинетики М. М. Павлюченко дает неправильные уравнения.

В [4] опубликован ответ М. М. Павлюченко, который представляет собой попытку запутать совершенно ясный вопрос. Вместо того, чтобы непосредственно сравнить выведенное им уравнение для начальной стадии реакции с соответствующим уравнением Бредли, Кольвина и Юма, М. М. Павлюченко обращается к статье Б. В. Ерофеева [5], опубликованной в 1937 г., в то время как статья М. М. Павлюченко опубликована в 1955 г.

Несмотря на это обстоятельство, М. М. Павлюченко пишет: «Таким образом, из работы Б. В. Ерофеева следует, что Бредли, Кольвин и Юм рассмотрели случай, отличающийся от рассмотренного нами». Представляется довольно странным, каким образом Б. В. Ерофеев сумел за 18 лет до появления работы М. М. Павлюченко предвидеть, что будет опубликовано М. М. Павлюченко. В действительности же в статье Б. В. Ерофеева, цитируемой М. М. Павлюченко, не содержится ничего такого, что могло бы рассматриваться как подтверждение отличий уравнения М. М. Павлюченко от уравнения Бредли, Кольвина и Юма. Сравнение же непосредственно с работой Бредли, Кольвина и Юма доказывает, что М. М. Павлюченко заимствовал уравнения у Бредли, Кольвина и Юма, что он в сущности и вынужден признать сам, написав: «Это уравнение (т. е. уравнение Бредли, Кольвина и Юма — *С. М.*) похоже на уравнение, полученное нами (т. е. М. М. Павлюченко — *С. М.*) для начальной стадии реакции...».

Следовало бы только слово «похоже» заменить на «тождественно», и тогда была бы сказана полная истина.

Покажем дополнительно неправильность выводимой М. М. Павлюченко формулы для объема прореагировавшего вещества после достижения максимума скорости, т. е. после момента

$$t = l/m \text{ (или } \theta/2u).$$

Правильная формула Бредли, Кольвина и Юма

$$\alpha_{t_s} = 1 + \frac{2u}{k\theta}\left(1 - e^{k\frac{\theta}{2u}}\right) e^{-kt_s} \tag{3}$$

дает для этого момента величину

$$\alpha_{t_s} = 1 + \frac{2u}{kl} e^{-\frac{kl}{2u}} - \frac{2u}{kl}. \tag{4}$$

В то время как формула М. М. Павлюченко

$$V = \frac{\sigma u n_0}{\varphi}\left(1 - e^{\varphi\frac{l}{u}}\right)\left[1 - e^{-\varphi\left(t - \frac{l}{u}\right)}\right] \tag{5}$$

дает для этого момента $\left(\text{в обозначениях М. М. Павлюченко } t_m = \frac{l}{u}\right)$

$$V = 0. \tag{6}$$

Таким образом, несмотря на то, что к моменту достижения максимальной скорости часть вещества уже прореагировала, согласно М. М. Павлюченко, оказывается, что прореагировавший объем равен нулю, т. е. явная бессмыслица.

Таким образом, что сопоставление статьи М. М. Павлюченко [2] с работой Бредли, Кольвина и Юма [3], сделанное в [1] и настоящем дополнительном разъяснении, показывает плагиат М. М. Павлюченко. Что касается наших замечаний относительно математического вывода формул для объема прореагировавшего вещества [см. правильные формулы (5′) и (6′) в нашей статье [1] в сравнении с формулами (3) и (4) статьи [2] Павлюченко], то в их справедливости М. М. Павлюченко может убедиться, если попробует рассмотреть реакцию, идущую через продвижение не только плоского фронта реакции, а, например, цилиндрического или сферического.

Академия наук БССР
Институт химии

Поступила
12.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Маркевич, Журн. физ. химии, 30, 687, 1956.
2. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 28, 2042, 1954.
3. R. S. Bradley, J. Colvin, J. Hume, Proc. Roy Soc., A137, 531, 1932.
4. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 30, 1400, 1956.
5. Б. В. Ерофеев, Журн. физ. химии, 9, 828, 1937.

ЕЩЕ РАЗ ПО ПОВОДУ ЗАМЕЧАНИЙ С. В. МАРКЕВИЧА

М. М. Павлюченко

После опубликования замечаний С. В. Маркевича [1], в которых он без всякого анализа и доказательства утверждает, что поставленная мною в опубликованной работе [2] задача решена от начала до конца неверно, я обратился с просьбой к зав. кафедрой дифференциальных уравнений доктору физико-математических наук проф. А. Д. Мышкису,* зав. кафедрой теоретической физики БГУ доктору физико-математических наук Ф. И. Федорову и доценту этой же кафедры И. З. Фишеру рассмотреть на совместном заседании кафедр опубликованную мною работу и установить допущенные в ней ошибки. Ознакомившись с оттиском работы, все они, независимо друг от друга, пришли к одному и тому же выводу, что задача, поставленная в моей работе, решена от начала до конца правильно и что нет никаких спорных вопросов для обсуждения работы на совместном заседании кафедр.

Я получил от них согласие в своем ответе сослаться на их заключение и довести до сведения читателей журнала, что приведенные в работе уравнения и их решения даны правильно. В работе допущена одна опечатка:

$$\text{напечатано} \quad K = \frac{\sigma u n_0}{\varphi}\left(1 - e^{\varphi \frac{l}{u}}\right),$$

$$\text{должно быть} \quad K = \frac{\sigma u n_0}{\varphi}\left(1 - {}^{-\varphi \frac{l}{u}}\right),$$

которая мною замечена и исправлена в первом ответе. Опубликованная работа рецензировалась шестью докторами наук и одним кандидатом наук, и все они пришли к выводу, что задача и полученные уравнения решены правильно.

Таким образом «критические» замечания С. В. Маркевича несостоятельны. На остальные вопросы, затронутые в его замечаниях, мною уже дан подробный ответ.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина
Минск

Поступила
16. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Маркевич, Журн. физ. химии, 30, 688, 1956.
2. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 28, 2402, 1954.

---

* Приводится отзыв профессора А. Д. Мышкиса о работе М. М. Павлюченко «Об одном случае кинетики гетерогенных реакций, протекающих с участием твердых тел [1].

Ознакомившись с математической частью работы М. М. Павлюченко (Журн. физ. химии, 28, 2042, 1954), я нахожу ее совершенно точной. Если исходить из гипотезы, принятой в данной работе, то полученные в ней выводы являются полностью обоснованными. Отмечу, что работа содержит несколько очевидных опечаток в формулах, в частности, в выражении для K после формулы (12) в показателе степени надо переменить знак); кроме того, следовало бы отметить, что формулой (13) можно пользоваться только до максимума dv/dt, причем только если φt (а не только φ) существенно меньше единицы. После максимума dv/dt при малых φt

$$V \approx \sigma n_0 \varphi\left[l(t-\tau) + \frac{nt^2}{2}\right].$$

ИЗ ИСТОРИИ НАУКИ

ТОВИЙ ЕГОРОВИЧ ЛОВИЦ

(К двухсотлетию со дня рождения, 1757—1957)

Среди ближайших преемников М. В. Ломоносова по кафедре химии в Академии наук выделяется своей замечательной деятельностью химик и фармацевт Т. Е. Ловиц. Талантливый экспериментатор, автор ряда крупных научных открытий, Ловиц внес своими трудами весьма ценный вклад в развитие химии вообще и, в особенности,— в развитие физической и аналитической химии.

Товий Егорович Ловиц родился 25 апреля 1757 г. в г. Геттингене в Германии. В десятилетнем возрасте он вместе с отцом, астрономом Г. М. Ловицем, переехал в Петербург и вскоре вместе с ним принял участие в астрономической и геодезической экспедиции Академии наук в Прикаспийские степи. После трагической гибели отца Т. Е. Ловиц вернулся в Петербург, обучался здесь некоторое время в Академической гимназии, а в 1777 г. начал работу в качестве аптекарского ученика в Петербургской главной аптеке. В 1780—1784 гг. Т. Е. Ловиц был в заграничной командировке в Геттингене, где изучал медицину. Однако из-за болезни и других причин он не получил диплома врача и, вернувшись в Петербург, вновь стал работать в Главной аптеке.

Начиная с 1784 г. Т. Е. Ловиц, как он сам писал, «обратился к химии и занимался ею все свободное время». Результатом глубокого изучения химических проблем явился ряд открытий, которые были сделаны Ловицем в 80—90-х годах. Вскоре Т. Е. Ловиц приобрел видное положение в науке. Уже в 1787 г. он был избран корреспондентом Академии наук, затем — адъюнктом, а в 1793 г.— ординарным академиком. Кроме того, Т. Е. Ловиц занял видное положение среди руководящих членов Вольного экономического общества и в Медицинской коллегии.

Почти все важнейшие открытия были сделаны Ловицем в период работы его в Главной аптеке. Лишь в 1797 г. он окончательно перешел в Академию наук, организовав собственную домашнюю лабораторию, так как академическая химическая лаборатория была совершенно неблагоустроенной.

В последний период своей деятельности Т.Е. Ловиц уделял основное внимание изучению минеральных богатств России и, в частности, минеральных вод, а также разработке методов аналитической химии. Т. Е. Ловиц умер 27 ноября 1804 года на 48 году жизни.

Научная деятельность Т. Е. Ловица развивалась в основном в четырех направлениях: 1) в области изучения явлений адсорбции и их применения в технике. 2) в области кристаллизации и методов получения низких температур, 3) в области аналитической и неорганической химии и 4) в области органической химии и технологии органических веществ.

Первое крупное научное открытие было сделано Т. Е. Ловицем 5 июля 1785 г. Занимаясь приготовлением чистот виннокаменной кислоты путем перекристаллизации из раствора, Т. Е. Ловиц натолкнулся на затруднение, состоящее в том, что при выпаривании уже очищенного и профильтрованного раствора кислоты он неизменно бурел, даже если перекристаллизация велась во второй или в третий раз. В результате получались не бесцветные, а окрашенные в серый цвет кристаллы препарата. В поисках средства для устранения этого явления Т. Е. Ловиц испробовал действие различных добавок к раствору, но без успеха. Случайно при выпаривании у него лопнула колба, и раствор виннокаменной кислоты вылился в песчаную баню, содержащую в песке значительное количество угольной пыли (баня в то время подогревалась на углях). Собрав с трудом раствор из песчаной бани, Т. Е. Ловиц заметил, что он не так уж темен, как исходный. При кристаллизации он дал совершенно бесцветные кристаллы.

Т. Е. Ловиц правильно объяснил причины такого неожиданного осветления раствора присутствием угольной пыли. Но, будучи в то время ярым приверженцем теории флогистона, он считал, что уголь представляет собою почти чистый флогистон и обладает поэтому большим сродством к флогистону, содержащемуся в других телах. Известно, что флогистики считали окраску, запахи и даже вкус тел проявлением содержащегося в этих телах флогистона. Вот почему Т. Е. Ловиц назвал открытый им эффект действия угля «дефлогистирующим действием угля».

Интересно отметить, что, встав на путь флогистического объяснения адсорбции, Т. Е. Ловиц немедленно попытался экспериментально проверить свою гипотезу. Он испытал «дефлогистирующее» действие угля на соляную кислоту, желая, очевидно, получить незадолго перед ним открытую Шееле «дефлогистированную соляную кислоту» (т. е. хлор). Он изучил также сравнительную «дефлогистирующую силу» и угля других

дефлогистирующих агентов, т. е. окислителей, таких, как азотная кислота, и получил в результате взаимодействия угля и азотной кислоты меллитовую кислоту — $C_6(COOH)_6$.

На основании этих опытов Т. Е. Ловиц убедился, что дефлогистирующее действие угля имеет иной характер по сравнию с действием обычных дефлогистирующих средств и вскоре пришел к иному объяснению адсорбции уже с точки зрения кислородной теории.

Изучая действие угля на растворы уксусной кислоты и применяя одновременно охлаждение насыщенного водного раствора уксусной кислоты, Т. Е. Ловиц впервые получил так называемый «ледяной уксус», т. е. безводную кислоту. В дальнейшем он многократно возвращался к изучению разнообразных путей получения ледяной уксусной кислоты.

Уже в 1786 г. он разработал весьма эффективный способ очистки при помощи угля «хлебного вина» или водки от примесей сивушных масел (по Т. Е. Ловицу — от «маслянистых и пригорелых частей»). Метод Ловица получил широкое распространение в винокуренных производствах России и Европы еще при его жизни и уцелел в почти неизменном виде и до наших дней.

Решив задачу очистки водно-спиртовых смесей от примесей различных органических веществ, Т. Е. Ловиц в дальнейшем перешел к более сложным задачам полного разделения водно-спиртовых и спирто-эфирных смесей. Однако действие угля здесь оказалось уже недостаточным. Получение безводного алкоголя удалось Т. Е. Ловицу при применении химических водоотнимающих веществ.

Из первоначальных же опытов Т. Е. Ловица по изучению действия угля на различные вещества возникло и другое важное направление его исследований. Т. Е. Ловиц между другими веществами испытал действие угля на мед. При этом он получил водный раствор сахаристого вещества, не обладающий характерным запахом меда и пригодный для замены дорогостоящего в те времена импортного сахара. Впоследствии, однако, оказалось, что содержащийся в таком очищенном растворе меда сахар имеет иную природу по сравнению с «индийским» или тростниковым сахаром. Т. Е. Ловицу принадлежит заслуга открытия и изучения этого «несовершенного», как он назвал, сахара (фруктозы).

В 1790 г., продолжая изучать действие угля на разнообразные вещества, Т. Е. Ловиц сделал еще одно важное для практики открытие. Он разработал метод очистки углем питьевой воды, что оказалось особенно ценным в то время для применения на кораблях дальнего плавания, а также и при обеспечении доброкачественной водой войск в засушливых районах. Разрабатывая отдельные детали этого способа, Т. Е. Ловиц попутно сделал ряд ценных наблюдений. Так, применив добавки серной кислоты и солей к сильно стабилизированным продуктам гниения воды угольным суспензиям, Т. Е. Ловиц открыл явление коагуляции взвесей и использовал этот эффект для ускорения фильтрации суспензии. Не меньшее значение получил и разработанный Т. Е. Ловицем способ очистки сырой селитры от примесей.

Во всех этих и других многочисленных опытах по адсорбции Т. Е. Ловиц пользовался не только древесным углем. Он применял наряду с ним и другие типы углей — каменноугольный, костяной, животный и даже беззольный,— полученный из винной кислоты, и др. Т. Е. Ловиц подробно описал методы приготовления адсорбирующих, т. е. активных углей, сформулировал основные требования к техническим адсорбентам, указал, к чему должен в конце концов свестись процесс активации угля, разработал способы регенерации угля и привел в своих диссертациях и сообщениях множество практических указаний о технических деталях успешного применения углей для разнообразных целей очистки, обесцвечивания и дезодорации веществ. Т. Е. Ловиц является подлинным основоположником сорбционной техники, получившей в наше время такое широкое развитие.

Наряду с адсорбцией из растворов, Т. Е. Ловиц изучал также и некоторые явления в области газовой адсорбции. Так, он первым наблюдал и описал вытеснение водородом сорбированных углем газов. Ему же принадлежит первое, правда качественное, исследование природы газов, содержащихся в порах углей, хранящихся на воздухе, и т. д. Опыты эти, однако, не получили у Т. Е. Ловица широкого развития. Лишь 100 лет спустя после его смерти область газовой адсорбции заняла в науке и технике важное место, в особенности в связи с изобретением Н. Д. Зелинским угольного противогаза во время первой мировой войны.

Т. Е. Ловиц был одним из первых исследователей, высказавших теоретические соображения о природе явлений адсорбции. Мы имеем здесь в виду не первоначальные умозаключения, основанные на флогистических представлениях, а взгляды, как бы завершающие обширный цикл его работ по адсорбции, сформулированные уже в последние годы жизни. В отличие от своих современников, авторитетных ученых — Клапрота, Воклена и др., придерживавшихся механической теории адсорбции (сгущение вещества в порах сорбента), Т. Е. Ловиц был первым, ясно высказавшим химическую теорию адсорбции, развитую лишь в трудах ученых самого последнего времени.

Таким образом, уже один только беглый перечень главнейших открытий и трудов Т. Е. Ловица в области сорбции и сорбционной техники ясно показывает, что именно ему принадлежит важнейшая научная заслуга основоположника этих важнейших областей современной науки и техники.

Исключительно важные для развития науки результаты были получены Т. Е. Ло-

вицем и в области кристаллизации. В самом начале своей научной деятельности Т. Е. Ловиц использовал кристаллизацию лишь как надежный путь для получения химических и фармацевтических препаратов в чистом виде. Комбинируя адсорбционную очистку вещества с его перекристаллизацией, Т. Е. Ловиц получил, как уже упоминалось «ледяной уксус», чистую селитру и ряд других веществ. Ему, однако, не удалось вначале закристаллизовать «сахар», полученный из «медовой воды», предварительно очищенной углем.

Работая над проблемой концентрирования уксусной кислоты, Т. Е. Ловиц обнаружил, что ледяной уксус может быть получен из обычного уксуса путем вымораживания, т. е. кристаллизации при низких температурах, Т. Е. Ловиц, естественно, обратился к изучению кристаллизации веществ при низких температурах и вскоре получил ряд неизвестных до него кристаллогидратов и среди них $NaCl \cdot 2H_2O$ (1792 г.) $KOH \cdot 2H_2O$ (1795 г.) Кристаллы этих веществ оказались отличающимися от обычных безводных кристаллов, полученных путем выпаривания растворов при комнатной температуре. Эти новые в то время факты заставили Т. Е. Ловица серьезно заняться проблемой кристаллизации и попытаться выяснить, в частности, основные факторы выделения вещества из раствора в кристаллическом состоянии.

Уже в 1792 г. Т. Е. Ловиц смог выступить в Академии наук с сообщением по вопросам теории кристаллизации. В этом сообщении он говорит о двух различных типах кристаллизации — принудительной, т. е. кристаллизации при выпаривании раствора, и самопроизвольной, т. е. кристаллизации, наблюдающейся при охлаждении раствора до определенной степени. Т. Е. Ловиц устанавливает, что состав кристаллов одного и того же вещества в этих двух случаях может быть различным. Так, кристаллизация поваренной соли при выпаривании приводит к образованию безводных кристаллов $NaCl$, в то время как кристаллизация при низких температурах дает кристаллы состава $NaCl \cdot 2H_2O$. Для того чтобы кристаллизация из раствора началась, по Ловицу, необходима «должная степень концентрации раствора», соответствующая некоторому минимальному пересыщению. При этом он совершенно правильно указывает, что «соляные растворы выпариванием и охлаждением могут быть доведены до состояния пересыщения».

В более поздней статье (1798 г.) Т. Е. Ловиц впервые в истории описывает конвекционные потоки, наблюдавшиеся им в растворах в процессах выделения твердой кристаллической фазы. Здесь же подробно излагается разработанный им метод зародыша, вводимого в пересыщенный раствор для инициирования начала кристаллизации. Описывая различные случаи применения зародышей для разделения смесей солей, Т. Е. Ловиц впервые в истории науки дает разработанные им условия получения кристаллов правильной формы. Он рекомендует, например, при выращивании больших кристаллов сегнетовой соли вести кристаллизацию очень медленно, из теплого раствора при минимальных относительных пересыщениях.

Среди многих важных и интересных замечаний Т. Е. Ловица в этих статьях, посвященных кристаллизации и кристаллографии, обращает на себя внимание упоминание впервые в истории науки об изоморфизме кристаллов (1798 г.). Т. Е. Ловиц был первым ученым, систематизировавшим кристаллы. Изучая кристаллические формы вещества в зависимости от состава весьма большого круга веществ, Т. Е. Ловиц лично изготовил из черного воска модели 288 кристаллов различных веществ и расклассифицировал их по химическому принципу на шесть групп. Коллекция Ловица уцелела до сих пор и хранится в Музее кристаллографии Академии наук СССР. Еще две коллекции моделей кристаллов в 288 и 300 кристаллических форм Т. Е. Ловиц передал Московскому университету.

В области применения кристаллографии к химическому анализу Т. Е. Ловицу принадлежит важное открытие, ставшее широко известным впоследствии под именем «микрохимического анализа». Он описал также качественный анализ солей по рисунку кристаллических налетов на поверхности стекла. Эти «соляные налеты», получаемые осторожным выпариванием растворов, нанесенных тонким слоем на поверхность стекла, по Ловицу дают «более неизменные признаки» вещества, чем обычные кристаллы.

Таким образом в области кристаллизации и изучения кристаллического состояния вещества Т. Е. Ловицу принадлежат крупные и важные для развития науки открытия, в значительной степени оказавшиеся забытыми, или же совершенно не связанными с именем Т. Е. Ловица, несмотря на то, что они широко применяются в современной нам лабораторной и производственной практике.

В связи с развитием исследований Т. Е. Ловица по кристаллизации веществ при низких температурах следует упомянуть и об его опытах по искусственному холоду. Во второй половине XVIII в. низкими температурами интересовались главным образом с точки зрения возможностей наблюдения необычных, любопытных явлений, связанных с замерзанием и поведением замороженных веществ, например ртути.

В результате обстоятельного изучения проблемы получения охлаждающих смесей и искусственного холода, Т. Е. Ловиц разработал ряд рецептур охлаждающих смесей, состоящих из кислот, щелочей и солей в смеси со снегом. В особенности хороший результат показала смесь хлористого кальция со свежим снегом, давшая невиданно низкие в то время температуры — около — 50° С. Впрочем такие же низкие температуры ему удались и при применении едких щелочей в смеси со снегом.

Весьма большое влияние на развитие химии оказали результаты исследований

Т. Е. Ловица и в области аналитической и неорганической химии. Выше уже говорилось, что Т. Е. Ловиц в течение своей жизни произвел множество химических анализов минералов и других веществ. При этом он, в отличие от обычных аналитиков, не ограничивался только лишь получением цифровых результатов анализа, а нередко делал из своих данных важные научные выводы и предпринимал на основе их новые специальные исследования.

Помимо вышеописанных путей качественного определения вещества по кристаллической структуре, Т. Е. Ловиц широко изучал и «противудействующие средства», т. е. аналитические реактивы, как ранее известные, так и вновь открытые. В особенности, важными для химии — явились исследования Т. Е. Ловица по качественному и количественному анализу соединений бария, стронция, кальция, хрома, титана, марганца и других элементов, а также кислот и солей, в особенности карбонатов и бикарбонатов, сульфатов и бисульфатов. Т. Е. Ловиц первый установил относительную растворимость в воде сульфатов бария, стронция и кальция и отсюда — границы применимости серной кислоты для открытия этих металлов и особенно кальция. Он подробно изучил также реакцию окрашивания пламени спирта солями стронция и открыл аналогичную реакцию окрашивания пламени солями кальция.

В истории химии оказалась совершенно забытой важная роль Т. Е. Ловица в открытии стронция и хрома. В 1792 г., изучая состав тяжелых шпатов Сибири, Т. Е. Ловиц обнаружил, что из растворов хлоридов бария и кальция, полученных соответствующей обработкой тяжелого шпата, выделяются, помимо хлорида бария, игольчатые кристаллы какого-то неизвестного вещества. В 1795 г., когда в Петербурге стало известно об открытии стронциановой земли, Т. Е. Ловиц убедился, что кристаллы неизвестного вещества представляют собой не что иное, как кристаллы «солекислой стронциановой земли», Т. Е. Ловиц и ранее подозревал в этих кристаллах наличие нового элемента, но откладывал опубликование своего открытия до получения убедительных данных. В дальнейшем он подробно изучил свойства солей стронция и, в частности, впервые произвел количественные анализы карбоната стронция и в связи со свойствами стронция изучил также, соответствующие свойства бария и кальция.

В 1798 г. Т. Е. Ловиц исследовал химические свойства, в частности аналитические реакции малоизвестного в то время элемента титана, открытого в 1791 г. Он разработал способ отделения титана от железа, изучил окислы титана и их важнейшие свойства. Эта работа Т. Е. Ловица в свое время привлекла к себе внимание широких кругов химиков и в первую очередь наиболее передовых в то время французских химиков. Работа была подробно прореферирована в основанном Лавуазье журнале антифлогистиков.

В том же 1798 г. Т. Е. Ловиц сделал еще одно открытие. Он обнаружил в сибирской красной свинцовой руде, привлекавшей к себе и ранее внимание русских ученых, новый элемент. Однако оказалось, что несколькими месяцами раньше, в той же руде, полученной из России, Вокелен открыл элемент, названный им хромом с теми же самыми свойствами, которые были установлены Т. Е. Ловицем. Таким образом, и на этот раз Т. Е. Ловицу пришлось уступить приоритет важного открытия и ограничиться лишь опубликованием важных и обстоятельных исследований по химии хрома и его соединений. Т. Е. Ловиц в дальнейшем изучил много минералов, содержащих хром, и установил наличие этого элемента в железных метеоритах. Специальное исследование он посвятил солям хромовой кислоты, в частности, по-видимому, он первый открыл бихромат калия (он называет эту соль хроматом) и получил его в кристаллическом виде. Все эти работы относятся уже к последним годам жизни Т. Е. Ловица. Есть основания полагать, что Т. Е. Ловиц не успел опубликовать некоторых из своих исследований по хрому. Его рабочие тетради, упомянутые в архивной описи, однако до сих пор не найдены.

Т. Е. Ловиц принял участие в исследовании и ряда других элементов, в частности марганца. Он первым получил в кристаллическом состоянии хлорид марганца. Он интересовался также только что открытым и описанным Гатчетом в Лондоне металлом колумбием (ниобием).

Т. Е. Ловиц оказался, таким образом, одним из самых ярких представителей тех русских ученых конца XVIII и начала XIX столетий, которые начали систематическое изучение природных ресурсов нашей страны.

Из разнообразных достижений Т. Е. Ловица в области методов количественного анализа отметим прежде всего предложенный им способ количественной оценки содержания кислот в растворе (1794 г.). Способ этот состоит в титровании отвешенного количества кислоты щелочным раствором, приготовленным также по весовому методу. Способ этот Т. Е. Ловиц успешно применил для сравнительной оценки крепости различных образцов уксусной кислоты. Для титрования кислоты он применял раствор винно-калиевой соли и вел титрование до появления хлопьевидного осадка кислой соли. Метод Т. Е. Ловица был, таким образом, объемно-весовым и явился по существу первой попыткой внедрения в практику объемного титровального анализа.

Т. Е. Ловицу принадлежит также заслуга внедрения в аналитическую практику мокрого метода растворения кремнезема и силикатов (1799 г.).

Большой интерес представляют исследования Т. Е. Ловица по установлению физических и химических различий между средними и кислыми солями серной, угольной и других кислот. Пользуясь кристаллизацией средних и кислых солей и сопоставляя их свойства (содержание кислоты в солях, различную их растворимость в спирте и т. д.),

Т. Е. Ловиц приходит к ряду важных выводов, часть которых он приложил к практике изготовления чистого поташа.

Т. Е. Ловиц один из первых произвел технические анализы углей Донбасса, подмосковных углей и торфов различных месторождений. Интересно, что Т. Е. Ловиц установил во всех изучавшихся им образцах не только содержание летучих, золы, масла и пр., но и дал количественную оценку пригодности этих ископаемых в качестве топлива. Вместо современного нам определения теплотворной способности он применял для этой цели сжигание навески угля в смеси с селитрой и определял количество потребной для полного сгорания угля селитры.

Весьма важны открытия и исследования Т. Е. Ловица в области органической химии. Т. Е. Ловиц получил в чистом состоянии многие органические вещества. Особое значение в науке и технике приобрел метод очистки и «абсолютирования» этилового спирта, разработанный Т. Е. Ловицем. Кроме этого, Т. Е. Ловицу принадлежит единственный, до сих пор широко применяемый в лабораторной практике, метод очистки серного эфира («купоросной нефти») от примесей спирта и других веществ.

Т. Е. Ловицу принадлежат и другие важные открытия в области органической химии. Упомянем об открытии им хлоруксусных кислот. Исходя из общей для того времени концепции, что химия идет к своей цели лишь путем разложения веществ, Т. Е. Ловиц пытается, например, разложить полученную им ледяную уксусную кислоту (1792 г.) хлором (окислителем), или, как в то время его называли, «дефлогистированной (а впоследствии — окисленной) соляной кислотой».

В точности сейчас трудно установить цель, которую Т. Е. Ловиц преследовал, осуществляя действие хлора на уксусную кислоту. Он получил в результате этой реакции хлорзамещенные уксусной кислоты, а именно: монохлоруксусную и дихлоруксусную кислоты. Этот результат сам по себе представляет большой исторический интерес, так как известно, что сорок лет спустя после Т. Е. Ловица, Дюма, получивший вновь хлоруксусные кислоты (он не знал о работах Т. Е. Ловица), развил на основе своих данных теорию замещения, явившуюся одним из сильных и убедительных аргументов в борьбе с реакционной дуалистической теорией Берцелиуса, господствовавшей в то время в химии.

Заканчивая этот краткий обзор деятельности этого выдающегося исследователя, мы можем сказать, что на рубеже XVIII и XIX столетий он был виднейшим химиком в нашей стране и одним из крупнейших химиков эпохи пневматической химии. Т. Е. Ловиц — отец физической химии поверхностных явлений и коллоидной химии. Он первый открыл и глубоко исследовал явление адсорбции из растворов, он первый подметил существенное различие в способности к кристаллизации двух классов веществ: кристаллизующихся и слизеобразных. Т. Е. Ловица можно считать основоположником кристаллохимии.

Во всей своей деятельности Т. Е. Ловиц теснейшим образом связывал теорию и практику. Он много сделал для развития химических производств в нашей стране, для широкого изучения минеральных, растительных и животных ресурсов России. Т. Е. Ловиц — искренний патриот России — представитель передовой русской науки. Многочисленные и ценные его труды и анализы являются образцовыми с точки зрения тщательности и научного подхода к решению стоявших перед ним задач. Деятельность Т. Е. Ловица — одна из интересных и важных страниц в истории русской химической науки.

Н. А. Фигуровский

Институт истории естествознания и техники
Академии наук СССР
Москва

Поступила
6.IV.1957

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ
к XXXI тому за 1957 г.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ к XXXI тому за 1957 г.

СОДЕРЖАНИЕ Тома XXXI

ВЫПУСК 1

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Хроника

ВЫПУСК 2

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

Рецензия

ВЫПУСК 3

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

Рецензии

ВЫПУСК 4

Методы и техника физико-химического исследования

Письма в редакцию

Хроника

Рецензии

ВЫПУСК 5

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссии

Письма в редакцию

Хроника

ВЫПУСК 6

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссии

Письма в редакцию

Из истории науки

ВЫПУСК 7

Методы и техника физико-химического исследования

Письма в редакцию

Рецензии

Хроника

ВЫПУСК 8

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письмо в редакцию

Хроника

ВЫПУСК 9

Методы и техника физико-химического исследования

Письма в редакцию

Хроника

Рецензии

ВЫПУСК 10

Методы и техника физико-химического исследования

Письма в редакцию

ВЫПУСК 11

Методы и техника физико-химического исследования

Письма в редакцию

ВЫПУСК 12

Письма в редакцию

Дискуссии

Из истории науки

СОДЕРЖАНИЕ

Письма в редакцию

Дискуссии

Из истории науки

CONTENTS

Communications to the Editor

Discussion

Trom the History of Science

ИСПРАВЛЕНИЯ К СТАТЬЯМ

В. Л. Анохина

«СТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ СОРБЦИОННОГО ФИЛЬТРОВАНИЯ И ПРЕДЕЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДИНАМИКИ ИОННОГО ОБМЕНА»

Журнал физической химии 31, № 5, 1957 г.

Напечатано	Должно быть
Стр. 978, 5 строка снизу уравнение 3а $dv = \frac{b_0}{c_0} Vm + \frac{dt}{dv}$	b $dv = \frac{b_0}{c_0} dm + \frac{dt}{db}$

З. А. Иофа, А. Н. Фрумкина и Э. А. Мазниченко

«СКОРОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ»

Журнал физической химии 31, № 9, 1957

	Напечатано	Должно быть
Страница 2045 Строка 17 снизу	φ	ψ_1
Страница 2046 Строка 11 снизу	$FD^{1/}_{OH^-} \tau^{-}_{k}$	$FD^{1/2}_{OH^-} \tau^{-1/2}_{k} (C^0{}_{OH^-})$
Строка 4 снизу	$D^{1/2}_{H^+} \tau^{1/2}_{k} \approx D^{1/2}_{H} + (k')^{-1/2} \times$ $\times (c^0{}_{OH^-})^{-1/2}$	$D^{1/3}_{H^+} \tau^{1/2} \approx D^{1/2}_{H^+} \times$ $\times (k')^{-1/2} (C^0_{OH^-})^{-1/2}$
Строка 2 снизу	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-3}$

Т-10599 Подписано к печати 21/XII 1957 г. Печ. л. 18,49 + 3 вкл. Уч.-изд. л. 23,1
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 6³/₄ Зак. 2136 Тираж 4075 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.